

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS
MATERIAIS

FABIO SCUSSIATO RICHART

INFLUÊNCIA DO PROCESSAMENTO NA PREPARAÇÃO DE
COMPÓSITO PEAD/PEBDL/ARGILA ORGANOFÍLICA PARA UTILIZAÇÃO
EM EQUIPAMENTOS PARA O SETOR ELÉTRICO

Curitiba
2013

FABIO SCUSSIATO RICHART

**INFLUÊNCIA DO PROCESSAMENTO NA PREPARAÇÃO DE
COMPÓSITO PEAD/PEBDL/ARGILA ORGANOFÍLICA PARA UTILIZAÇÃO
EM EQUIPAMENTOS PARA O SETOR ELÉTRICO**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre. Área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Marilda Munaro

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Juliana Regina Kloss

Curitiba

2013

R526i

Richart, Fabio Scussiato

Influência do processamento na preparação de compósito PEAD/PEBD/Argila organofílica para utilização em equipamentos para o setor elétrico. / Fabio Scussiato Richart. – Curitiba, 2013.

102f. : il.; 30 cm.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE, 2013.

Orientadora: Marilda Munaro. -- Coorientadora: Juliana Regina Kloss.

Bibliografia: p. 84-92.

1. Polímeros. 2. Argila organofílica. 3. Termoplásticos. I. Universidade Federal do Paraná. II. Munaro, Marilda. III. Kloss, Juliana Regina. IV. Título.

CDD: 620.192

*Dedico este trabalho à minha esposa,
Marcela, e nosso abençoado e amado
filho Pedro Lucca que está a caminho.*

AGRADECIMENTOS

- Agradeço, em primeiro lugar, a **DEUS** que na sua infinita sabedoria e soberania me conduziu em cada passo, me dando força, perseverança e estando mais perto de mim do que eu podia imaginar.
- À **Profª. Drª. Marilda Munaro**, pela orientação deste trabalho de mestrado e pelas oportunidades;
- À **Profª. Drª. Juliana Regina Kloss** pelo incentivo à pesquisa desde a graduação e pela co-orientação deste trabalho de mestrado;
- Aos **professores, Drª. Marcela Mohallen Oliveira e Dr. Edemir Luiz Kowalski**, por terem, gentilmente, aceitado o convite para participação na banca do exame de qualificação.
- Ao **Dr. José Manoel Marconcini** e ao **professor Dr. Edemir Luiz Kowalski**, por terem, gentilmente, aceitado o convite para participar da banca de defesa da dissertação.
- Ao **Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC)**, pela bolsa oferecida para o desenvolvimento do trabalho em parceria com a **COELBA** e ainda, durante o curso, à oportunidade de fazer parte do grupo de colaboradores como funcionário;
- A **IOTO INTERNATIONAL**, por ter aceitado a redução da jornada de trabalho no período dos estudos enquanto desenvolvia minhas atividades laborais, pela parte da infraestrutura utilizada no processamento dos materiais e por ter cedido a “nanoargila” ou “material nanoparticulado lamelar”;
- Ao **Sr. José Ari Mainardes** pela oportunidade dada desde a graduação;
- Aos colegas da Divisão de Materiais (DVMT) do LACTEC, **Camila, Bruno, Jéssica, Cesar, Aline, Thiago**;
- A **Universidade Federal do Paraná** e ao **Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais (PIPE)** pela oportunidade de cursar pós-graduação *strictu sensu*;
- Aos **meus pais e irmã** pelo incentivo de sempre.

"Com a força da sua mente, seu instinto e, também com sua experiência você pode voar alto."

Ayrton Senna da Silva

RESUMO

A necessidade de obter materiais com propriedades físicas e químicas com melhor desempenho para utilização no setor elétrico faz com que muitos estudos sejam realizados sobre nanocompósitos poliméricos estes necessitam de uma excelente dispersão e interação de cargas em escala nanométrica com matrizes poliméricas, visando produtos finais com propriedades mecânicas e químicas diferenciadas. Entretanto, para conseguir explorar tais requisitos, faz-se necessário investigar qual a melhor forma de processamento desses materiais. Neste trabalho foram avaliadas as propriedades físicas e químicas da blenda de polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) com nanopartículas de argila organofílica livre de sal de amônio, incorporadas na forma de pó e de concentrado de carga (*masterbatch*) em extrusora monorosca e de rosca dupla. Foram preparadas blendas de polietileno com teores de 1,5 % e 3,0 % de argila organofílica com e sem agente compatibilizante. As propriedades físicas e químicas das composições processadas foram investigadas por meio de ensaios mecânicos, térmicos, de resistência à fissuração ambiental e análise de microscopia eletrônica de transmissão. O processamento do compósito com argila organofílica em extrusora de rosca dupla, com elementos de mistura próprios para preparação de compósitos, mostrou-se mais adequado para obtenção dos mesmos. As composições em que se utilizou a argila em forma de *masterbatch*, nos teores de 1,5 % e 3,0 %, sem agente compatibilizante foram as que apresentaram melhor desempenho.

Palavras-chave: blenda polimérica, argila organofílica, processamento de termoplásticos, silicatos lamelares, nanocompósitos.

ABSTRACT

The necessity to obtain materials with physical and chemical properties for better performance to be utilized in the electric sector ensues several studies to be carried out with polymers, with the class of materials called nanocomposites, which requires excellent dispersion and interaction at the nanometer scale with loads polymeric matrices, in order to produce materials with different mechanical and chemical properties. However, to be able to exploit such requirements, it is necessary to investigate the best way of processing these materials. This study evaluated the comparison of the physical and chemical properties of the blends of high density polyethylene (HDPE), linear low density polyethylene (LLDPE) and organophilic clay nanoparticles free of ammonium salt used in powder form and a concentrated load (masterbatch) obtained by mixing in the molten state and processed in a single screw extruder and twin screw. Compositions were prepared with blends of polyethylene content of 1.5% and 3.0% of organophilic clay with and without a coupling agent. The physical and chemical properties of the compositions prepared by different processing conditions were investigated by means of mechanical tests, thermal, environmental stress cracking resistance and analysis by a transmission electron microscopy, to find what the best way of preparing the same. The processing of organoclay composite twin-screw extruder with mixing elements suitable for the preparation of composites was more adequate for materials to be used in the production of accessories for use in the electric sector. Compositions in which the clay was used in masterbatch form, levels of 1.5% and 3.0%, without coupling agent showed the best performance.

Key-words: polymer blend, organoclay, thermoplastics processing, lamellar silicates, nanocomposites.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 – Composição dos elementos da rede aérea protegida: (a) cabo mensageiro; (b) fixadores de silicone; (c) espaçador polimérico; (d) cabos cobertos; (e) braço antibalanço; (f) braço suporte.....	24
FIGURA 2 – Foto ilustrativa de uma rede aérea convencional.....	25
FIGURA 3 – Ilustração (a) da área ocupada por uma rede aérea compacta instalada junto à arborizações e (b) possível reestruturação da área podada das árvores	25
FIGURA 4 – Esquema estrutural dos possíveis arranjos nas cadeias poliméricas (a) linear; (b) ramificada; (c) ramificações tipo estrela; (d) tipo escalar; (e) grafitizado ou enxertado; (f) semi-escalar; (g) ligações cruzadas ou reticuladas	26
FIGURA 5 – Esquema com os possíveis tipos de formação de isomeria posicional de um polímero de fórmula genérica $[CH_2CHX]_n$	27
FIGURA 6 – Representação das possibilidades de formação de blendas em relação à energia livre de mistura: (I) região de imiscibilidade; (II) região de miscibilidade parcial e (III) região de miscibilidade total	32
FIGURA 7 - Representação esquemática de componentes utilizados na preparação de materiais conjugados	36
FIGURA 8 – Ilustração dos diferentes tipos de partículas (a) esféricas, (b) tubulares e (c) lamelares, utilizadas como fase dispersa em nanocompósitos	38
FIGURA 9 – Representação ilustrativa de arranjo (a) tetraédrico e (b) octaédrico.....	40

FIGURA 10 – Representação ilustrativa de folhas de montmorilonita do tipo 2:1	41
FIGURA 11 – Fluxograma simplificado representando técnicas de obtenção de nanocompósitos (a) polimerização <i>in situ</i> , (b) técnica por solução e (c) mistura no estado fundido.....	43
FIGURA 12 – Ilustração e microscopia eletrônica de transmissão de diferentes tipos de estrutura dos nanocompósitos: (a) intercalada, (b) parcialmente intercalada/esfoliada e (c) esfoliada	45
FIGURA 13 – Foto ilustrativa de uma máquina injetora	49
FIGURA 14 – Foto ilustrativa de uma máquina extrusora	50
FIGURA 15 – Ilustração dos exemplos de posicionamentos de duas roscas dentro do cilindro de aquecimento: (a) interpenetrante, (b) tangencial e (c) não-interpenetrante.....	51
FIGURA 16 – Rotação das roscas de acordo com o sentido: (a) contra-rotativa e (b) co-rotativa	51
FIGURA 17 – Concentrado de carga inorgânica (<i>Masterbatch</i>).....	58
FIGURA 18 - Equipamentos utilizados para mistura polímero/argila (blenda): (a) homogeneizador intensivo de laboratório e (b) extrusora monorosca	59
FIGURA 19 – Extrusora de rosca dupla utilizada na preparação das composições	60
FIGURA 20 – Representação esquemática de ensaio:(a) dimensões corpo de prova e (b) sistema para ensaio de resistência à fissuração.....	62
FIGURA 21 – Curva típica tensão versus deformação obtida da blenda de polietileno.	64

FIGURA 22 – Resultados dos ensaios mecânicos de (a) alongamento e (b) tensão de ruptura, obtidos para as composições processadas na extrusora monorosca.....	65
FIGURA 23 – Resultados dos ensaios mecânicos de (a) tensão de escoamento e (b) módulo de elasticidade, obtidos para as composições processadas na extrusora monorosca	66
FIGURA 24 – Resultados dos ensaios mecânicos de (a) alongamento e (b) tensão de ruptura, obtidos para as composições processadas na extrusora dupla rosca.....	68
FIGURA 25 - Resultados dos ensaios mecânicos de (a) tensão de escoamento e (b) módulo de elasticidade, obtidos para as composições processadas na extrusora dupla rosca.....	69
FIGURA 26 – Ajuste matemático para a blenda obtida na extrusora monorosca.	71
FIGURA 27 – Módulo de perdas (E'') das composições obtidas na extrusora monorosca	71
FIGURA 28 - Módulo de perdas (E'') das composições obtidas na extrusora dupla rosca.....	72
FIGURA 29 – Curva DSC das blendas obtida na extrusora monorosca e na extrusora de rosca dupla.....	74
FIGURA 30 - Curva de termogravimetria das composições obtidas em extrusora monorosca.....	75
FIGURA 31 - Curva de termogravimetria das composições obtidas em extrusora dupla rosca.....	75

FIGURA 32 - Micrografia obtida da amostra PÓ3,0%C processada na extrusora
dupla rosca. Imagem com escala de 100 nm..... 79

FIGURA 33 - Micrografia obtida da amostra PÓ3,0%C processada na extrusora
dupla rosca. Imagem com escala de 50 nm..... 80

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Métodos de obtenção de nanocompósitos: vantagens e desvantagens.....	44
TABELA 2 – Descrição dos elementos de condução	52
TABELA 3 – Descrição dos elementos malaxagem	52
TABELA 4 – Polímeros, aditivos e nanocarga utilizados no estudo para preparação dos nanocompósitos	57
TABELA 5 – Composições processadas em máquina extrusora monorosca e dupla rosca	59
TABELA 6 – Valores das propriedades de alongamento e tensão de ruptura das composições obtidas em extrusora monorosca	65
TABELA 7 - Valores das propriedades de tensão de escoamento e módulo de elasticidade das composições obtidas em extrusora monorosca	67
TABELA 8 - Valores das propriedades de alongamento e tensão de ruptura das composições obtidas em extrusora dupla rosca	68
TABELA 9 - Valores das propriedades de tensão de escoamento e módulo de elasticidade das composições obtidas em extrusora dupla rosca	69
TABELA 10 - Valores de temperaturas γ , β e α das amostras obtidas em extrusoras monorosca e extrusora dupla rosca, após ajuste matemático	72

TABELA 11 – Valores de temperatura de cristalização, temperatura de fusão e grau de cristalinidade das amostras obtidas em extrusora monorosca e de dupla rosca.....	73
TABELA 12 - Valores de temperatura de início de decomposição (<i>on set</i>) dos materiais obtidos em extrusora monorosca e extrusora dupla rosca	76
TABELA 13 - Valores obtidos no ensaio de resistência à fissuração das composições processadas na extrusora monorosca e extrusora dupla rosca	77

LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CTC	Capacidade de troca catiônica
DMTA	Análise termodinâmico mecânica
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
<i>ESC</i>	<i>Environmental Stress-Cracking</i>
EVA	Etileno-co-acetato de vinila
<i>IUPAC</i>	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
L/D	Razão comprimento/diâmetro
MB	<i>Masterbatch</i> – concentrado de argila
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PEBDL	Polietileno de baixa densidade linear
PE- <i>g</i> -AA	Polietileno enxertado com ácido acrílico
PE- <i>g</i> -AM	Polietileno enxertado com anidrido maleico
PET	Poli (tereftalato de etileno)
PEUAPM	Polietileno de ultra alto peso molecular
rpm	Rotações por minuto
TGA	Análise de termogravimetria
<i>XPE</i>	Polietileno reticulado
ΔG_m	Energia livre de Gibbs da mistura
ΔH_m	Entalpia da mistura

ΔS_m	Entropia da mistura
L_0	Comprimento inicial
T_c	Temperatura de cristalização
T_m	Temperatura de fusão
X_c	Grau de cristalinidade

SUMARIO

1	INTRODUÇÃO	21
1.1	OBJETIVOS	22
1.1.1	Objetivo geral	22
1.1.2	Objetivos específicos.....	23
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1	REDE PROTEGIDA DE DISTRIBUIÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA	24
2.2	POLÍMEROS: CLASSIFICAÇÃO, OBTENÇÃO E APLICAÇÃO.....	26
2.2.1	Polietileno	28
2.2.1.1	Polietileno de baixa densidade linear	29
2.2.1.2	Polietileno de alta densidade.....	29
2.3	BLENDAS POLIMÉRICAS: SOLUÇÃO NO DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MATERIAIS	30
2.3.1	Miscibilidade e compatibilidade de blendas poliméricas.....	30
2.3.1.1	Miscibilidade	31
2.3.1.2	Compatibilidade.....	32
2.3.1.2.1	Agente compatibilizante	33
2.3.2	Obtenção de blendas poliméricas	33
2.3.3	Blendas de polietileno	34
2.4	COMPÓSITOS POLIMÉRICOS	35
2.5	NANOTECNOLOGIA.....	37

2.5.1	Nanopartículas em compósitos poliméricos	38
2.5.1.1	Silicato lamelar	39
2.5.1.2	Nanocompósitos de polietileno.....	46
2.6	DESENVOLVIMENTO DE BLENDA DE POLIETILENO E COMPÓSITOS PARA O SETOR ELÉTRICO	46
2.7	TECNOLOGIA DE PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS TERMOPLÁSTICOS	48
2.7.1	Moldagem por injeção	48
2.7.2	Processo de extrusão.....	49
2.8	PROPRIEDADES MECÂNICAS E TÉRMICAS DOS POLÍMEROS	53
2.8.1	Propriedades mecânicas	53
2.8.2	Propriedades térmicas.....	54
3	MATERIAIS E MÉTODOS	57
3.1	MATERIAIS: POLÍMEROS, ADITIVOS E NANOCARGA.....	57
3.2	PREPARAÇÃO DAS FORMULAÇÕES.....	58
3.2.1	Concentrado de carga inorgânica (masterbatch).....	58
3.2.2	Blenda com argila organofílica – Extrusora monorosca e dupla rosca	59
3.3	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	60
3.3.1	Preparação de corpos de prova para caracterização de materiais .	60
3.3.2	Ensaio mecânico sob tração	61
3.3.3	Análise termodinâmica mecânica (DMTA)	61

3.3.4	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	61
3.3.5	Termogravimetria (TGA).....	62
3.3.6	Ensaio de resistência à fissuração	62
3.3.7	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	63
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
4.1	ENSAIOS MECÂNICOS	64
4.1.1	Alongamento e tensão de ruptura das composições obtidas a partir da extrusora monorosca	64
4.1.2	Tensão de escoamento e módulo de elasticidade das composições obtidas a partir da extrusora monorosca	66
4.1.3	Alongamento e tensão de ruptura das composições obtidas a partir da extrusora dupla rosca	67
4.1.4	Tensão de escoamento e módulo de elasticidade das composições obtidas a partir da extrusora dupla rosca	68
4.2	ANÁLISE TERMODINÂMICO MECÂNICA (DMTA)	70
4.3	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	73
4.3.1	Temperatura de cristalização e temperatura de fusão	73
4.4	TERMOGRAVIMETRIA (TGA)	75
4.5	ENSAIO DE RESISTÊNCIA À FISSURAÇÃO.....	77
4.6	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)	78
5	CONCLUSÕES	81
6	TRABALHOS FUTUROS.....	83

7	REFERÊNCIAS.....	84
	ANEXOS.....	93

1 INTRODUÇÃO

As concessionárias de energia elétrica passaram a utilizar, nos últimos anos, as redes aéreas protegidas como alternativa às redes convencionais. Entre os equipamentos que compõem esse tipo de sistema, além dos cabos de energia, há também, acessórios fabricados com materiais poliméricos isolantes, como por exemplo, isoladores de pinos, espaçadores, fixadores de silicone, braço suporte e braço antibalanço, entre outros. Os materiais poliméricos isolantes mais utilizados nessas aplicações são o polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno reticulado (XPE), polietileno de baixa densidade (PEBD) e borracha de silicone.

A configuração das redes aéreas protegidas apresenta vantagens do ponto de vista técnico como a redução na taxa de falhas, redução substancial na duração e frequência dos desligamentos, minimização de manutenções, aumento da segurança para eletricitistas, redução e intensidade das áreas das podas de árvores [1]. Entretanto, ficam sujeitas a múltiplas solicitações, como variações de temperatura, variações de campo elétrico, solicitação mecânica estática e cíclica, tensões residuais de processo e também, influências do meio ambiente. O sinergismo destes fatores e ainda, a agressividade ambiental podem causar degradação dos materiais poliméricos, prejudicando os requisitos mínimos para continuidade de operação dos acessórios e toda a rede.

Outro fator que deve ser considerado é que esse tipo de sistema de distribuição não é adequado para locais com média ou alta agressividade ambiental. Os dois principais motivos para essa falta de adequação são: a configuração atualmente usada devido à proximidade entre os cabos condutores e a característica dos materiais isolantes usados na confecção dos equipamentos que não resistem às solicitações que as redes de distribuição de energia estão sujeitas. Nesse cenário, o desenvolvimento de materiais mais propícios a essas solicitações é de fundamental importância. Essa adequação pode ser obtida pela mistura de polímeros com a obtenção de blendas [2] e/ou pela incorporação de aditivos e/ou cargas nanoparticuladas.

No setor elétrico, a nanotecnologia tem sido aplicada, seja na forma construtiva de dispositivos semicondutores [3], eletrônica molecular [4],

nanorobótica, nanofabricação, computação quântica, circuitos lógicos, ou também, em materiais nanoestruturados que visam melhorias em propriedades físicas ou químicas [5-7].

Na tentativa de se obter materiais com melhores propriedades para utilização no setor elétrico, WOLSKI (2012), buscando melhorar a resistência à fissuração, realizou um estudo incorporando partículas nanométricas lamelares de argilominerais à matriz de uma blenda de polietileno, por duas diferentes técnicas de incorporação, intercalação por solução e intercalação por mistura no estado fundido, formando, assim um nanocompósito polimérico. O nanocompósito obtido foi avaliado e caracterizado, comprovando a eficiência desta classe de materiais para a finalidade proposta [8].

A mistura de materiais no estado fundido, utilizando máquinas extrusoras, para incorporação de partículas é o método mais adequado industrialmente e que proporciona grande volume de materiais, devido à facilidade de preparação. No entanto, surge a necessidade de investigar a melhor forma de processamento para incorporação de nanopartículas em matrizes poliméricas, utilizando a técnica já citada.

Neste trabalho apresentam-se resultados obtidos na incorporação de argila organofílica em blenda de polietileno de alta densidade e polietileno de baixa densidade linear por meio de intercalação no estado fundido, utilizando extrusora monorosca ou dupla rosca.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 *Objetivo geral*

Avaliar, por meio das propriedades mecânicas, térmicas e químicas, a influência do processamento nas propriedades da blenda de polietileno de alta densidade e polietileno de baixa densidade linear com nanopartículas de argila organofílica sem a presença de sal de amônio.

1.1.2 *Objetivos específicos*

Preparar nanocompósitos de polietileno de alta densidade e polietileno de baixa densidade linear com nanopartículas de argila organofílica, por meio de duas formas diferentes de mistura no estado fundido:

- Extrusão em máquina monorosca, acoplada a homogeneizador intensivo;
- Extrusão em máquina dupla rosca co-rotante.

Verificar, após análise dos resultados, qual a forma de processamento mais aconselhável para a preparação de nanocompósito para ser utilizado no setor elétrico.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 REDE PROTEGIDA DE DISTRIBUIÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA

As redes aéreas de distribuição em centros urbanos, disputam espaço com arborização e construções civis, sendo necessária a otimização da área física. Uma alternativa que vem sendo muito utilizada é a rede protegida, sendo um sistema mais compacto e seguro, e que ainda, contribui com a redução no número de intervenções de manutenção corretiva nestas. Esta compactação só é possível com a utilização de cabos, em cobre ou alumínio, com cobertura de polietileno, que são suportados por espaçadores, também fabricados em polietileno [9]. Este material também é muito utilizado em outros acessórios do sistema: isoladores, braços antibalanço e sistemas de fixação. Uma imagem da configuração da rede pode ser observada na Figura 1.

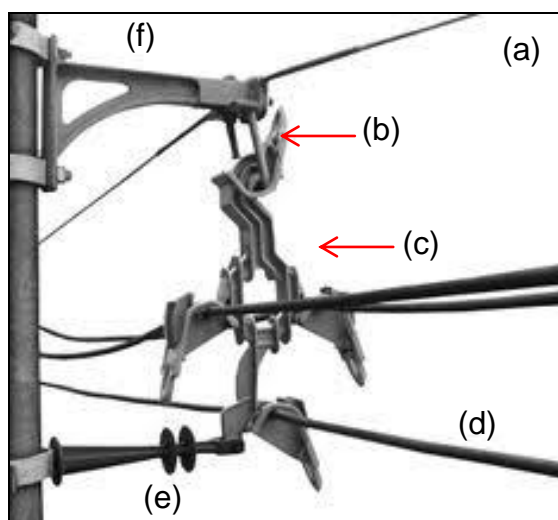


FIGURA 1 – Composição dos elementos da rede aérea protegida [10]: (a) cabo mensageiro; (b) fixadores de silicone; (c) espaçador polimérico; (d) cabos cobertos; (e) braço antibalanço; (f) braço suporte

Diferente das redes convencionais (Figura 2), as redes aéreas compactas, proporcionam a possível reestruturação das áreas em que são realizadas podas nas árvores (Figura 3).



FIGURA 2 – Foto ilustrativa de uma rede aérea convencional [11]

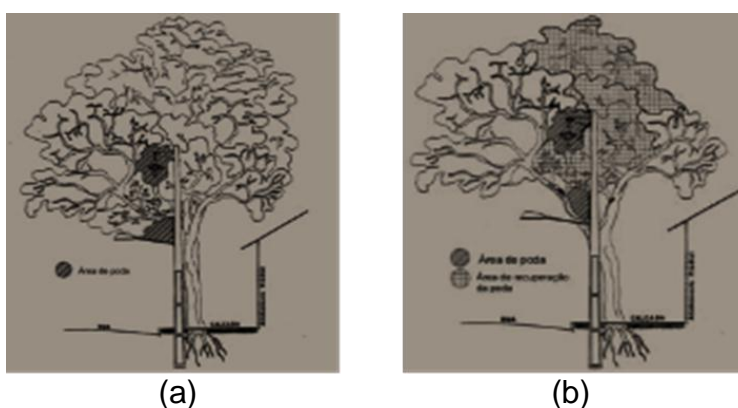


FIGURA 3 – Ilustração (a) da área ocupada por uma rede aérea compacta instalada junto à arborizações e (b) possível reestruturação da área podada das árvores [2]

Diversos tipos de formulações e materiais diferentes como polietileno reticulado (XPE), polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de alta densidade (PEAD), além de borrachas de silicone, são utilizados na fabricação dos cabos e acessórios usados na construção desse tipo de rede de distribuição de energia elétrica, devido às vantagens que apresentam em relação às tradicionais peças de vidro e porcelana [12,13].

Apesar das vantagens do espaço reduzido quando se utiliza esta configuração de rede, um dos pontos negativos é a impossibilidade de utilização em locais de média ou alta agressividade ambiental, porque quando os materiais ficam expostos em áreas com sujidades provenientes da salinidade ou próximos às empresas que emitem grande quantidade de poluentes, pode ocorrer um processo acelerado de degradação. Por esse motivo tem sido realizados estudos em busca de novas composições mais adequados a essa utilização [14].

2.2 POLÍMEROS: CLASSIFICAÇÃO, OBTENÇÃO E APLICAÇÃO

Os polímeros são compostos que apresentam estruturas químicas de origem natural ou sintética com massa molar na ordem de 10^4 a 10^6 g.mol⁻¹, formados pela repetição regular de unidades químicas, denominadas meros [15]. Ligações covalentes são responsáveis pela união destas unidades, formando macromoléculas com estruturas lineares ou ramificadas. Ainda, as ramificações podem dar origem a uma rede tridimensional reticulada [15]. A Figura 4 exemplifica o esquema estrutural dos possíveis arranjos nas cadeias dos polímeros.

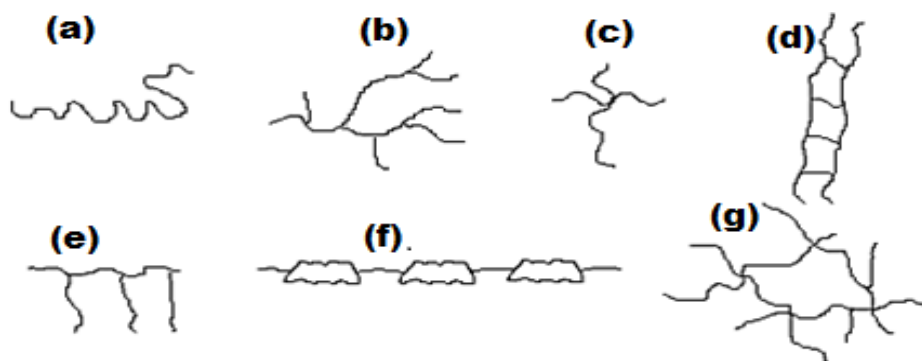


FIGURA 4 – Esquema estrutural dos possíveis arranjos nas cadeias poliméricas [15] (a) linear; (b) ramificada; (c) ramificações tipo estrela; (d) tipo escalar; (e) grafitizado ou enxertado; (f) semi-escalar; (g) ligações cruzadas ou reticuladas

Os polímeros são divididos em duas classes: homopolímeros e copolímeros. São classificados como homopolímeros, quando possuem apenas um tipo de unidade repetitiva, e copolímeros quando contém dois ou mais meros na sua estrutura [16].

Há também a classificação quanto à forma de obtenção. Os polímeros naturais orgânicos que são aqueles obtidos de plantas e animais, como a madeira, seda, couro, algodão e borracha, entre outros [17]. Polímeros naturais inorgânicos como sílica que é de grande utilização industrial como aditivos de reforço para plásticos e borrachas e a grafita que devido as suas diferentes formas alotrópicas, também são amplamente usados industrialmente em diversos setores [18]. Polímeros sintéticos, podem ser obtidos por reações

químicas de polimerização, tendo suas propriedades controladas, e de modo geral, sendo superiores aos polímeros naturais [16,17].

O encadeamento das unidades de repetição, na polimerização por adição, como ocorre nas poliolefinas, pode ser feito de uma forma regular tipo *cabeça-cauda*, *cabeça-cabeça* ou *cauda-cauda*, ou de uma forma irregular, chamada de *mista*, que conferem ao polímero uma isomeria posicional, ou seja, a configuração assumida por um mero em relação ao mero vizinho [15,16]. Na Figura 5 mostra o esquema de formação da isomeria posicional de um polímero de fórmula genérica $[\text{CH}_2\text{CHX}]_n$.

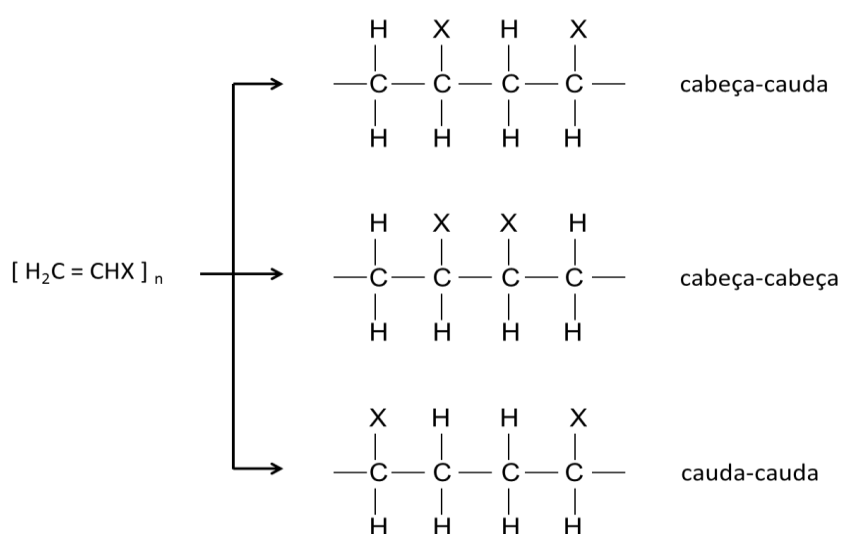


FIGURA 5 – Esquema com os possíveis tipos de formação de isomeria posicional de um polímero de fórmula genérica $[\text{CH}_2\text{CHX}]_n$ [15]

Quanto à aplicação tecnológica e conforme o material que será processado industrialmente, os polímeros são diferenciados pela tecnologia de processamento, podendo ser termoplásticos, que são materiais que amolecem e fluem sob a ação de temperatura e pressão, podendo ser moldados a quente e, ainda, podem ser reprocessados várias vezes. E, os termorrígidos (ou termofixos), que são materiais insolúveis e infusíveis após serem moldados, pois ocorrem entrecruzamentos na sua estrutura, fato que os impossibilitam de serem moldados novamente pelas técnicas tradicionais de transformação de polímeros [17].

Dentre os diversos tipos de polímeros, têm-se as poliolefinas, que são uma subdivisão dos polímeros originários de monômeros hidrocarbonetos com ligações insaturadas reativas [15].

2.2.1 Polietileno

O polietileno, ou polieteno – denominação oficial da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) - é uma poliolefina semicristalina, flexível, de grande utilização, encontrado em muitos produtos de diversos setores da indústria, por ser produzido em grande escala mundial, apresentar baixo custo, excelentes características físicas, químicas e elétricas [19,20]. É obtido por meio da polimerização do monômero de etileno (apenas átomos de carbono e hidrogênio), podendo ser polimerizado em baixas ou altas pressões, dependendo do tipo de iniciador catalítico [15,21-23].

Dependendo do tipo de catalisadores e do sistema das condições reacionais utilizados na polimerização, podem ser produzidos diferentes tipos de polietileno:

- Polietileno de baixa densidade (PEBD) [24,25];
- Polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) [26];
- Polietileno de alta densidade (PEAD) [27,28];
- Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) [27];
- Polietileno reticulado ou entrecruzado (XPE) [28]

Recentemente, a petroquímica Braskem, começou a produzir, em escala industrial, aproximadamente 200 mil toneladas anuais de polietileno verde, oriundo do etanol de cana-de-açúcar, matéria 100% renovável e que possui propriedades idênticas às do polietileno fóssil. O plástico verde é um marco mundial de inovação brasileira, recebendo certificação máxima de instituição europeia que avalia produtos com conteúdo de origem renovável [26].

Considerando-se os materiais polimerizados a partir do monômero de etileno, destacam-se o polietileno de alta densidade, polietileno de baixa densidade e o polietileno de baixa densidade linear.

De modo geral, o PEAD é destinado para aplicações que exigem rigidez, resistência a solventes e boas propriedades mecânicas, enquanto que o PEBD e o PEBDL atende às aplicações que demandam flexibilidade e transparência. A soma das classes de polietilenos de alta e baixa densidade, respondem por, aproximadamente, 40% do total desse mercado de poliolefinas no Brasil, enquanto que no cenário mundial estes polietilenos juntos, representam cerca de 60% do total da produção [22].

2.2.1.1 Polietileno de baixa densidade linear

Polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) é um copolímero, e pode ser obtido pelos processos de polimerização em fase gasosa, suspensão ou solução, e ainda, dependendo do tipo de catalisador empregado, que pode ser do tipo Ziegler-Natta homogêneo ou heterogêneo ou ainda, do tipo metalocênico, sendo este homogêneo [27]. A escolha do iniciador catalítico influencia a distribuição das ramificações alfa-olefínicas, como 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno ou 1-octeno, sendo que as quantidades dessas ramificações (comonômeros) podem estar compreendidas entre 8 a 10% na cadeia do polietileno.

Devido à presença das ramificações alfa-olefínicas na estrutura do PEBDL, o produto final apresenta características diferenciadas quando comparado ao polietileno de baixa densidade, o que garante melhor processabilidade e possibilidade de formação de filmes finos com essa resina nas indústrias de transformação [28].

2.2.1.2 Polietileno de alta densidade

O polietileno de alta densidade (PEAD) possui estrutura linear com baixo teor de ramificações, o que o torna um polímero com valores de cristalinidade que variam em torno de 75 a 85 %. A linearidade das cadeias torna a orientação e o empacotamento das lamelas cristalinas mais eficientes [23].

Devido às características de elevada rigidez, resistência ao impacto, fluência e abrasão e resistência química, o PEAD encontra-se aplicado em diversos segmentos da indústria de transformação de termoplásticos, abrangendo processos de moldagem por sopro, extrusão e injeção. O processo de sopro é amplamente utilizado na transformação de diversos tipos de frascos, tanques de combustível, tambores e bombonas para armazenamento de produtos químicos. Por meio do processo de extrusão, destacam-se as utilizações para recobrimento e isolamento de fios e cabos, produção de geomembranas, sacos e sacolas para lixo e supermercado, respectivamente. O processo de injeção termoplástica é utilizado para a fabricação de artefatos domésticos, brinquedos, tampas para garrafas, potes e, também em acessórios para utilização em redes elétricas, como espaçadores, isoladores, entre outros [22].

2.3 BLENDA POLIMÉRICAS: SOLUÇÃO NO DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MATERIAIS

Nos últimos anos, têm-se verificado acentuada desaceleração na produção de novos polímeros pelas indústrias petroquímicas e um aumento no interesse pela pesquisa e desenvolvimento de novos materiais originados da mistura de dois ou mais polímeros. Esta alternativa tem se mostrado altamente eficiente em diversos setores da indústria, principalmente no setor elétrico, uma vez que propriedades físicas e químicas podem ser alteradas com baixo uso de equipamentos sofisticados, mas não menos tecnológicos, e ainda, economicamente viáveis frente ao desenvolvimento de um novo polímero [29].

Blendas poliméricas são sistemas poliméricos originados da mistura física de dois ou mais polímeros ou copolímeros, entretanto, sem que haja elevado grau de reação química entre eles [30]. As misturas poliméricas podem ser classificadas em dois grupos: blendas miscíveis e blendas imiscíveis. [15,31].

2.3.1 Miscibilidade e compatibilidade de blendas poliméricas

Muitas vezes, os termos miscibilidade e compatibilidade, são confundidos, porém, referem-se a conceitos distintos [32].

2.3.1.1 Miscibilidade

Miscibilidade é uma característica intrínseca dos materiais, sendo definida através de termos termodinâmicos de variáveis independentes como temperatura, pressão, estrutura da cadeia, massa molar entre outras, e ainda, ocorre quando a energia livre de Gibbs da mistura é negativa ($\Delta G_m < 0$) [15]. Dois fatores termodinâmicos envolvem esta energia, a entalpia (ΔH_m) e entropia (ΔS_m). Considerando que a entropia nos polímeros é consideravelmente desprezível para os cálculos de energia de mistura, devido ao grande tamanho e desordem das macromoléculas e para satisfazer a condição de negatividade da energia livre de Gibbs e promover a miscibilidade entre blendas poliméricas é necessário que o fator entálpico seja favorável, ou seja, valor negativo [26,30].

Um esquema da representação das três possibilidades de dependência dos valores de ΔG_m em relação à concentração de composição de dois diferentes componentes (A1 e B1) pode ser visualizado na Figura 6, no qual a miscibilidade do sistema está associada às propriedades adquiridas com a mistura de dois polímeros. Como pode ser verificado na região I, apresenta imiscibilidade total dos componentes ($\Delta G_m > 0$). Na região II, a curva ilustra o caso intermediário, formação de blendas parcialmente miscíveis, em que a mistura se separa em duas fases nas composições A1 e B1, que correspondem aos pontos situados na tangente comum da curva de energia livre de Gibbs. A linha que ilustra a região III, representa composições com miscibilidade total entre os componentes [15].

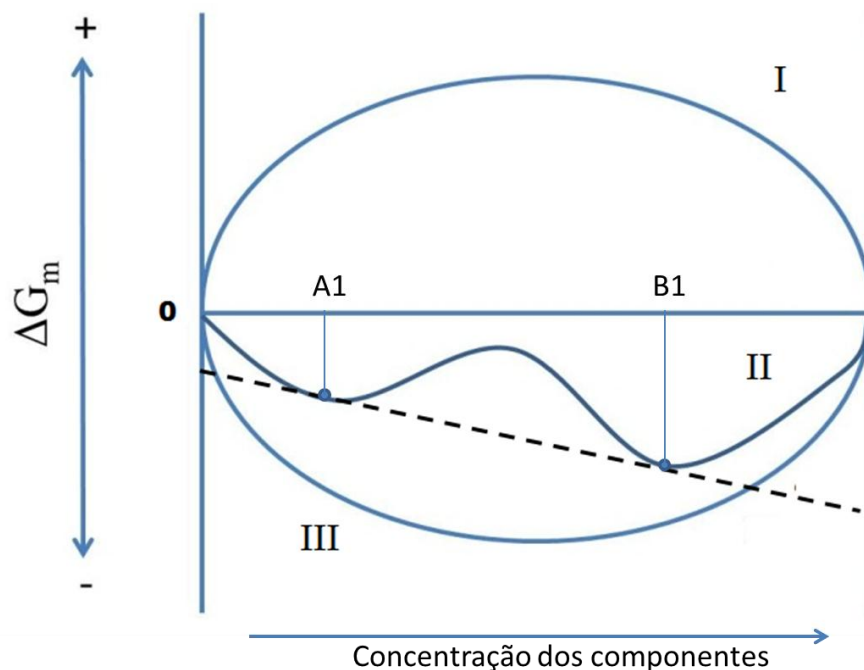


FIGURA 6 – Representação das possibilidades de formação de blends em relação à energia livre de mistura: (I) região de imiscibilidade; (II) região de miscibilidade parcial e (III) região de miscibilidade total [15]

Os polímeros que apresentam imiscibilidade após serem misturados, formam produto não homogêneo com fases distintas, de fraca adesão entre os componentes [30].

2.3.1.2 Compatibilidade

O termo compatibilidade é mais abrangente que a miscibilidade. O estado de mistura de polímeros em níveis moleculares está relacionado à miscibilidade, e a compatibilidade representa, se as condições das propriedades finais da blenda estão de acordo com os valores desejados.

A compatibilidade associa-se ao processo tecnológico e refere-se às características de desempenho do material, não importando a morfologia dos componentes envolvidos para obtenção de materiais com as propriedades, relativamente, superiores aos polímeros puros quando misturados [15,27].

O aumento do grau de compatibilidade de um sistema pode ser obtido por meio de adição de um agente compatibilizante.

2.3.1.2.1 Agente compatibilizante

As blendas poliméricas incompatíveis, com separação de fases, podem ser compatibilizadas com técnicas que permitem promover a interação interfacial, obtendo-se blendas com propriedades de engenharia satisfatórias.

Um dos procedimentos para promover a compatibilidade é resfriando-se rapidamente, a massa fundida. Somente quando os componentes da blenda possuírem temperatura de transição vítrea próximas há a possibilidade de utilizar essa técnica, pois um inconveniente quando se utiliza esse procedimento é, caso a blenda seja aquecida, posteriormente, acima da transição vítrea, poderá ocorrer separação de fases novamente.

Outra forma de estabelecer agregação entre os componentes é promover o processo de ligações cruzadas no sistema, porém, a desvantagem é que a blenda passa a não ser mais termoplástica, tornando-se um material termorrígido.

Nos casos onde as técnicas citadas não são viáveis, existe ainda, a possibilidade de promover a compatibilização com a utilização de agente compatibilizante, podendo ser um terceiro componente adicionado à blenda. Estes compatibilizantes são, geralmente, baseados em copolímeros obtidos dos monômeros de ambos componentes [32].

Os agentes compatibilizantes mais utilizados em sistemas poliméricos olefínicos de etileno são: polietileno enxertado com ácido acrílico (PE-*g*-AA) e polietileno enxertado com anidrido maleico (PE-*g*-AM). O anidrido maleico, por ser um grupo funcional de alta polaridade, além de ser um agente compatibilizante de blendas, é também muito comum a utilização para promover uma forte interação entre materiais particulados ou nanoparticulados, e polímeros, para formação de compósitos ou nanocompósitos, respectivamente [33].

2.3.2 Obtenção de blendas poliméricas

Uma classificação referente às blendas poliméricas pode ser realizada pelos métodos de obtenção das misturas, sendo basicamente, três formas:

através de reticulados interpenetrantes, formação por solução e pela mistura mecânica no estado fundido.

Para a formação das blendas reticuladas interpenetrantes, é necessário que após a mistura física, os constituintes reticulem-se independentemente sem nenhum tipo de reação química. Este tipo de mistura, muitas vezes, atua como compatibilizante em sistemas heterogêneos imiscíveis [32].

Preparando-se soluções individuais em solventes comuns, de cada polímero e, posteriormente, misturando o sistema em proporções e temperaturas desejadas, obtêm-se blendas por solução. A etapa de evaporação do solvente é importante, para obtenção de filmes das misturas. Este tipo de blenda é de baixa produtividade e, geralmente, utilizadas em laboratórios para obtenção de pequenas amostras para estudos científicos [27,31].

As blendas obtidas por mistura mecânica no estado fundido são a forma mais utilizada industrialmente, por razões econômicas e ainda, por serem facilmente produzidas em grande escala. Esta forma envolve alto cisalhamento e aquecimento, utilizando equipamentos como extrusoras de rosca simples ou dupla, injetoras, misturadores intensivos, calandras e/ou misturadores do tipo *banbury* [31].

2.3.3 *Blendas de polietileno*

Blendas de polietileno de alta densidade, baixa densidade e baixa densidade linear têm sido utilizadas comercialmente com o objetivo de melhorar as propriedades finais dos produtos e condições de processamento, além de obter melhor entendimento científico das condições físico-químicas das misturas [33-37].

Blendas de polietileno de baixa densidade e baixa densidade linear com adição de 10 a 20 % em massa de farinha de madeira, também foram investigadas, a fim de avaliar propriedades mecânicas do compósito de madeira e concluíram que houve melhoras apenas no módulo de elasticidade, dificultando o processamento do compósito [38].

A compatibilidade de blendas de polietileno, também foi pesquisada, sendo verificado que a mistura de PEAD e PEBDL apresentou compatibilidade, porém, formou um sistema heterogêneo quando fundidos à 190 °C, e aumentando o teor de PEBDL o sistema apresenta homogeneidade [39].

O PEAD é muito usado em aplicações do setor elétrico, entretanto, a exposição ao ar livre, muitas vezes, torna-o frágil e suscetível a degradações. Estudos foram realizados na tentativa de combinar boa durabilidade e condições de processamento, fazendo a mistura de PEBDL com PEAD e conseguindo as propriedades desejadas para utilização no setor elétrico [2,29].

E ainda, seguindo esta linha de raciocínio e dando continuidade aos estudos de blendas de PEAD/PEBDL, foi realizado um estudo, acrescentando nanopartículas de silicato lamelar à matriz polimérica, caracterizando-o para uso no setor elétrico, concluindo que a adição das nanopartículas para a produção de nanocompósitos é promissora, porém, há a necessidade de acrescentar aditivos para proteção da matriz polimérica [14].

2.4 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

A procura de melhores desempenho e melhorias técnicas que aliassem otimização nas propriedades dos materiais e leveza, motivou o desenvolvimentos de materiais específicos, como por exemplo: peças para os setores automobilístico, náutico e aeronáutico [40]. Foi assim que surgiram os compósitos, materiais reforçados, heterogêneos, também chamados de materiais conjugados, que são constituídos por duas fases distintas, uma chamada de matriz ou fase contínua e a outra de reforço ou fase dispersa [21,23,26]. Uma representação esquemática dos materiais utilizados em um compósito pode ser visualizada na Figura 7 [41].

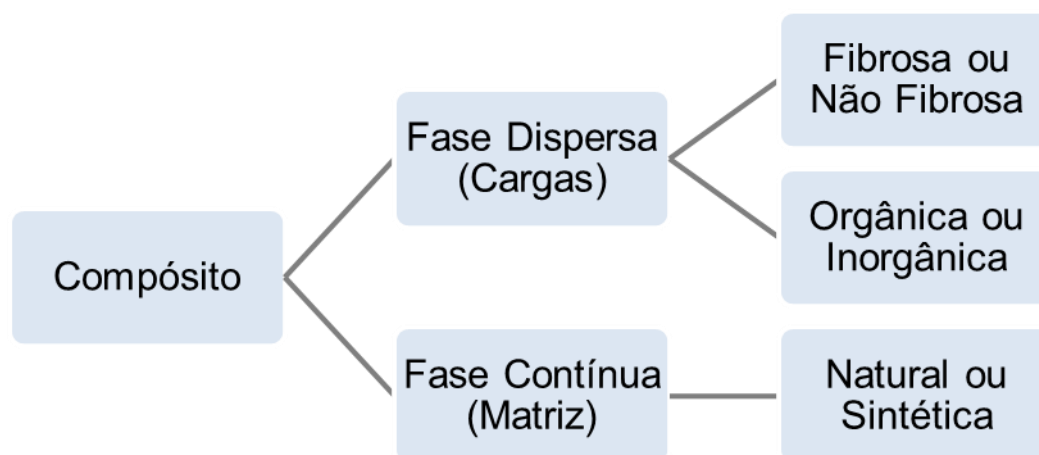


FIGURA 7 - Representação esquemática de componentes utilizados na preparação de materiais conjugados [41]

Não é possível estimar a data da primeira utilização, mas a história tem relatos do emprego de materiais reforçados nas antigas construções do Egito, que eram feitas de barro reforçado com fibras vegetais e também, na América pré-colonizada, onde eram confeccionados vários utensílios domésticos de uma mistura de argila e fibras naturais [18].

Metais, cerâmicas e polímeros são utilizados como matriz para materiais conjugados, sendo estes os componentes que mantêm o reforço preso dentro da matriz, mantendo a orientação das fibras, protegendo e transferindo a carga recebida às peças para o reforço, e ainda, contribuindo com propriedades como ductilidade, isolamento elétrico ou dureza.

Reações indesejáveis na interface entre ambos componentes do compósito são diminuídas quando são estabelecidas ligações químicas ou mecânicas entre reforço e matriz, portanto, deve haver compatibilidade química no sistema heterogêneo.

Aliando a técnica de compósitos poliméricos com a nanotecnologia, pode-se obter uma nova classe de materiais, os nanocompósitos, que visam não somente a redução de peso e de custos, mas a busca por propriedades melhoradas.

Nanotecnologia é uma das tecnologias mais promissoras para estudos e novos desenvolvimentos em praticamente todas as áreas do conhecimento e, os nanocompósitos poliméricos fazem parte desta categoria na ciência dos polímeros.

2.5 NANOTECNOLOGIA

Nanotecnologia pode ser definida como a utilização, criação, processamento, caracterização de materiais, dispositivos e sistemas com dimensões na faixa de 0,1 a 100 nanômetros (nm), que compreende medidas atômicas até, aproximadamente, o comprimento de onda da luz visível [42,43]. O conceito de nanocompósito não está relacionado somente com o tamanho e a quantidade das partículas utilizadas como reforço nas matrizes de polímeros, mas também com o desafio de obter melhorias em um conjunto de propriedades, sejam mecânicas, químicas, elétricas, magnéticas ou óticas [44].

As propriedades dos materiais em escala nanométrica, de maneira geral, são fortemente dependentes do tamanho das partículas desses materiais. Propriedades óticas, magnéticas, elétricas, catalíticas, entre outras, manifestam-se, principalmente, a partir de um tamanho, conhecido como tamanho crítico [45]. Para um mesmo material, o tamanho crítico é diferente para cada uma das propriedades intrínsecas. Entretanto, novos materiais com novas propriedades e diversas possibilidades de utilização, podem ser preparados através do controle do tamanho e da forma das partículas, e nesse caso, a área superficial contribui para a melhora nas propriedades, pois quanto maior a área superficial, maior será a interação das partículas com a matriz, havendo diferentes níveis de mobilidade molecular [46].

Atualmente, muitos estudos e pesquisas científicas, tecnológicas, inovação e desenvolvimento estão sendo realizados neste campo. Essa nova tecnologia é multidisciplinar e compreende diversos ramos, tais como: nanobiomedicina, biomateriais, encapsulamento de fármacos, nanoeletônica [47] e também, a engenharia de materiais, com os nanocompósitos poliméricos [48,49].

Em artigo recente, KOUTSOPOULOS (2012) revisa a literatura de biomateriais em nanoescala, totalmente biocompatíveis, não-tóxicos, não-imunogênicos e biodegradável, além disso, esses materiais tem grande potencial para aplicações personalizadas, tais como, carreamento de fármacos, regeneração de tecidos e apresentação de diagnósticos em exames clínicos [50].

A utilização dessa tecnologia em eletrônica também tem sido bastante promissor. HU e colaboradores (2013) desenvolveram um sensor químico altamente seletivo para identificação de gases. Com um nanofio com quatro diferentes materiais de três categorias, metal (paládio), polímero condutor (polipirrol e polianilina) e semicondutor (óxido de zinco) fabricaram um chip que foi capaz de identificar quatro diferentes gases, hidrogênio, metanol, monóxido de carbono e dióxido de nitrogênio. A identificação dos gases não foi somente o alvo do estudo, sendo possível estimar a concentração dos gases, formando um banco de dados para um nariz eletrônico de longo alcance [51].

2.5.1 Nanopartículas em compósitos poliméricos

As nanopartículas são, geralmente, incorporadas a uma matriz polimérica para promover melhorias nas propriedades físicas, como módulo de elasticidade e resistência à deformação, resistência a solventes e propriedades de barreira a líquidos e gases, estabilidade dimensional, resistência à chama, entre outras [32].

O elevado aumento das propriedades dos nanocompósitos está diretamente relacionado à elevada área superficial por unidade de volume que possuem as nanopartículas. Consequentemente, a quantidade de pontos disponíveis para interações entre matriz e reforço é maior e dependem, muitas vezes, da geometria das partículas [52]. Alguns exemplos de geometria de particulados (a) esféricos, (b) tubulares e (c) lamelares, podem ser observados na Figura 8.

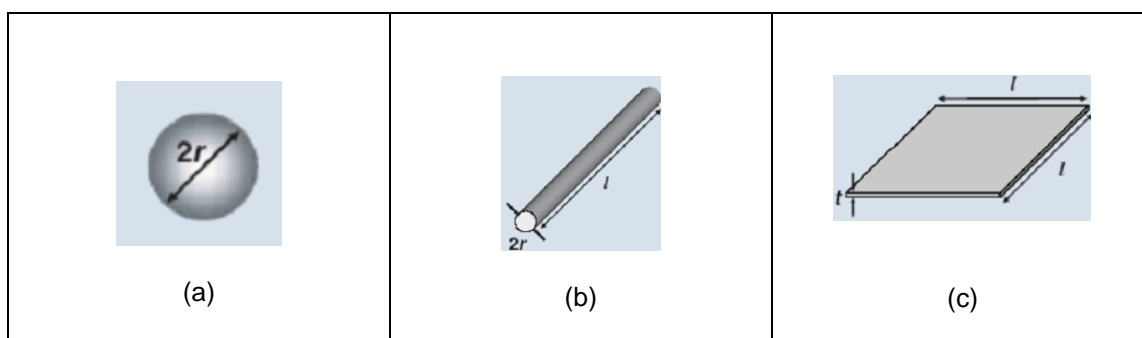


FIGURA 8 – Ilustração dos diferentes tipos de partículas (a) esféricas, (b) tubulares e (c) lamelares, utilizadas como fase dispersa em nanocompósitos [52]

A tecnologia de acrescentar cargas inorgânicas nanoparticuladas (partículas metálicas, nanotubos de carbono silicatos lamelares, entre outras) aos polímeros, tem recebido considerável atenção científica e tecnológica [48].

2.5.1.1 Silicato lamelar

Vários silicatos lamelares existentes na natureza são utilizados como cargas de reforço em compósitos e outras aplicações. Dentre os filossilicatos que tem sido mais usado encontram-se as bentonitas, pertencentes ao grupo dos filossilicatos, que por sua vez tem um subgrupo: as esmectitas. Os diferentes tipos de esmectitas diferenciam-se pelas camadas octaédricas existentes na estrutura, sendo estas, ricas em alumínio e ferro.

A montmorilonita, por ser rica em alumínio na composição e, abundantemente encontrada na crosta terrestre, além de não apresentar riscos ambientais e de toxicidade, torna-se a classe mais usada. Sua estrutura cristalina apresenta átomos de oxigênio e grupamentos hidroxilas, ligados ao Si^{4+} e Al^{3+} formando grupamentos tetraédricos e coordenados octaetricamente ao Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} e Mg^{2+} . Os grupos tetraédricos estão ligados entre si formando camadas tetraédricas, bem como os grupos octaédricos. Na Figura 9, podem ser visualizados esquemas ilustrativos da forma das camadas tetraédricas e octaédricas [42]. Os arranjos dos átomos nessas camadas podem se ajustar entre si, formando lamelas de dimensões nanométricas, dando origem a diversos aluminosilicatos.

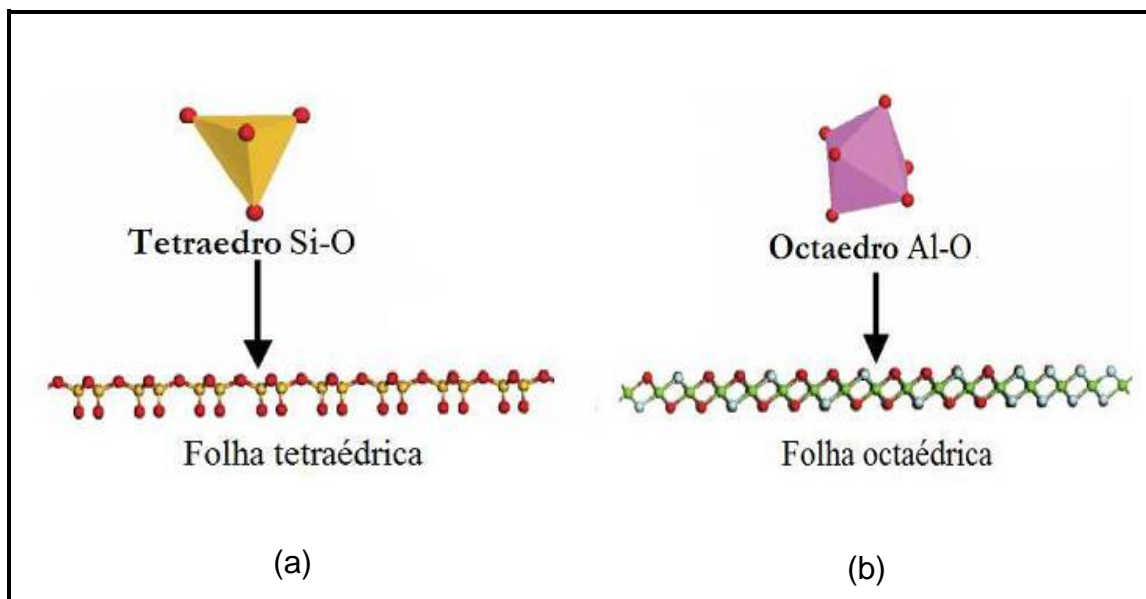


FIGURA 9 – Representação ilustrativa de arranjo (a) tetraédrico e (b) octaédrico [42]

A presença de valências diferentes no arranjo da estrutura cristalina do tipo 2:1, ou seja, duas folhas tetraédricas para uma camada octaédrica da montmorilonita, exemplo que pode ser visualizado na Figura 10, origina cargas negativas na superfície que são balanceadas por cátions, geralmente Na^+ e Ca^{2+} localizadas nas lamelas da estrutura. A estabilidade destes cátions ocorre pela adição de íons, geralmente H^+ ou OH^- .

A dimensão lateral das camadas nos filossilicatos pode alcançar algumas micras, entretanto, a relação comprimento/espessura desses minerais é relativamente grande, valores superiores a 1000:1 [53].

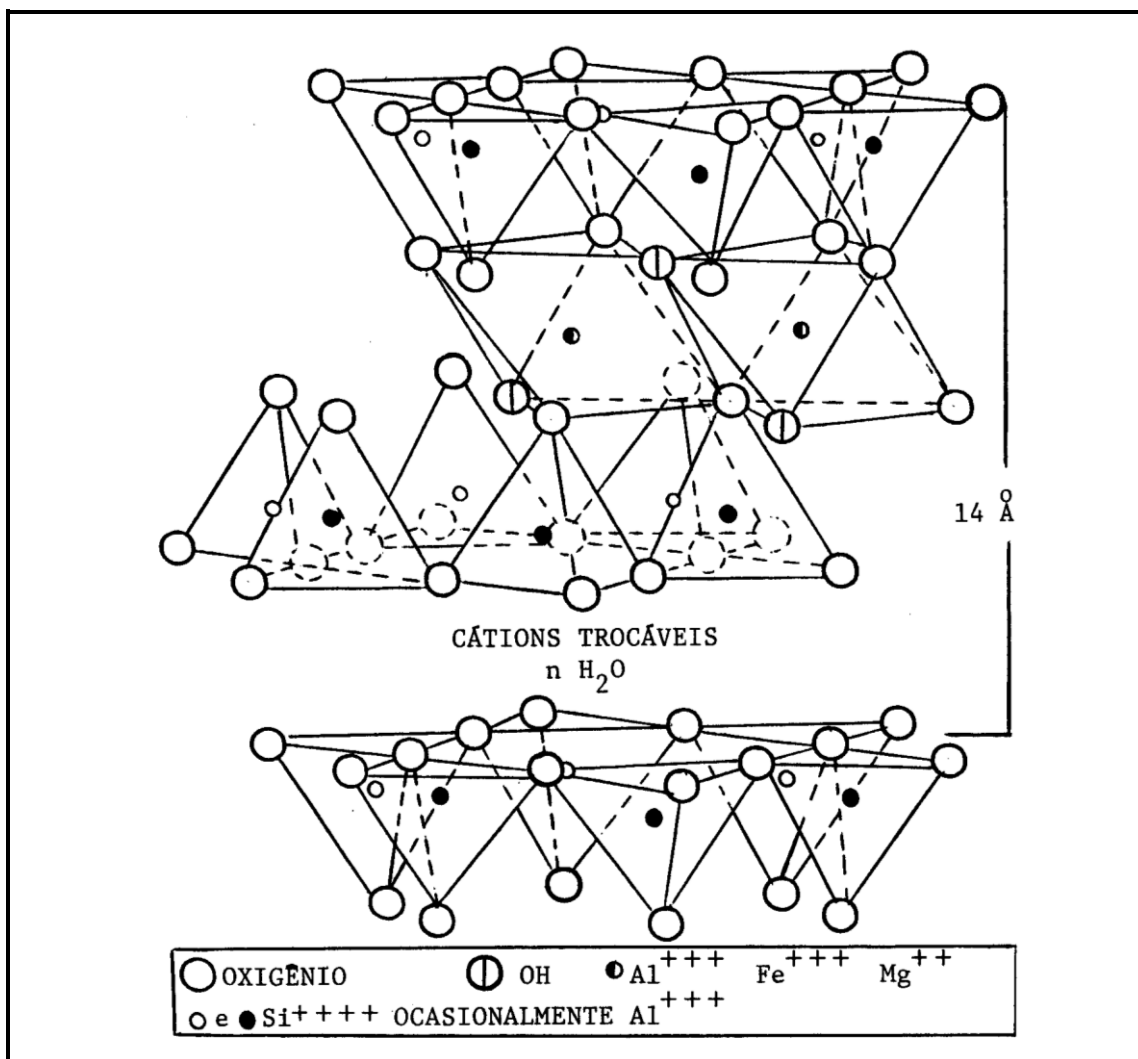


FIGURA 10 – Representação ilustrativa de folhas de montmorilonita do tipo 2:1[42]

Na obtenção de nanocompósitos, existem duas características fundamentais para que as partículas dos minerais sejam exploradas. A primeira é o fato de que suas lamelas podem ser completamente separadas. A segunda é a capacidade dos filossilicatos realizarem ajustes nas superfícies das camadas lamelares pelas reações de troca de cátions orgânicos ou inorgânicos [54,55].

Para ocorrer interação com matrizes poliméricas, seja polar ou apolar, é preciso que a energia superficial dos filossilicatos seja reduzida, para tornar-se compatível com polímeros. Portanto, é necessário promover a modificação química da superfície dos minerais, tornando-os com caráter organofílico. Frequentemente, essa característica é conduzida pela troca de cátions localizados na região interlamelar [56-58].

A capacidade de troca catiônica (CTC) descreve a habilidade de troca de cátions, tipicamente íons inorgânicos como cálcio, sódio ou hidrogênio por cátions de natureza orgânica ou inorgânica.

Tradicionalmente, a modificação química da superfície dos argilominerais tem sido preparada por meio da troca iônica com sais quaternários de amônio [59-61].

A montmorilonita, em seu estado natural, não está em escala nanométrica, por suas camadas estarem sobrepostas. Para isso, sua estrutura precisa ser separada individualmente em lamelas que apresentam, aproximadamente, 1 nm de espessura, razão de aspecto entre 100 e 1500 e área superficial entre 700-800 m²/g [55].

Uma metodologia de incorporação de argilas às matrizes poliméricas sem a preocupação de boa dispersão foi utilizada até meados da década de 1980. Foi nessa época que pesquisadores do grupo automotivo da Toyota apresentaram resultados otimizados de nanocompósitos de argilas em matriz polimérica de poliamida, após promoverem a esfoliação do argilomineral [62,63].

Atualmente, os nanocompósitos podem ser obtidos através de três formas distintas: polimerização *in situ*, mistura em solução ou intercalação no estado fundido [64,65]. Por meio do fluxograma da Figura 11, é possível interpretar, de forma simplificada, as técnicas para obtenção de matrizes poliméricas com adição de nanocargas.

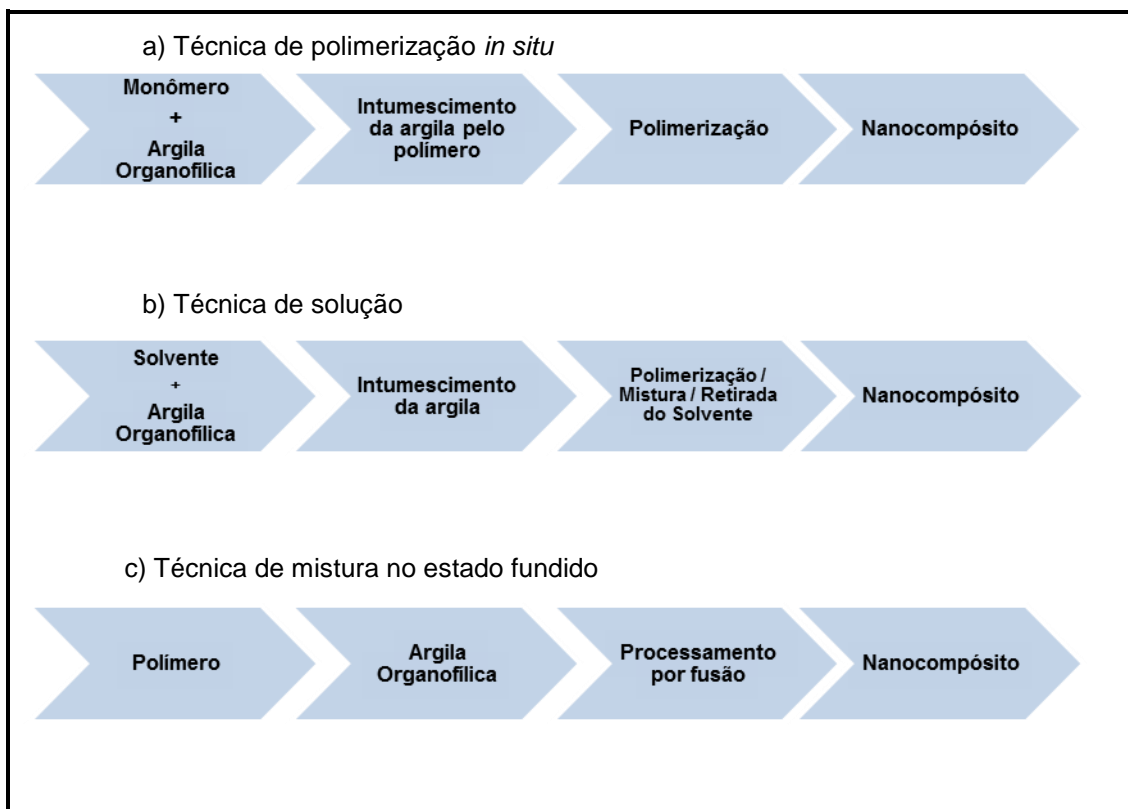


FIGURA 11 – Fluxograma simplificado representando técnicas de obtenção de nanocompósitos (a) polimerização *in situ*, (b) técnica por solução e (c) mistura no estado fundido[62]

Na técnica por solução, o polímero é solubilizado em um solvente orgânico no qual a argila também possa ser dispersa. Compósitos utilizando termoplásticos ou resinas termorrígidas são normalmente feitos com esta metodologia, porém, a etapa de remoção do solvente envolve gastos com equipamentos e energia [41,44].

Na polimerização *in situ*, as cadeias dos polímeros são formadas entre as camadas interlamelares do silicato e, o procedimento baseia-se em promover o intumescimento da argila em um líquido que contém o monômero e a polimerização pode ser iniciada por radiação, através de um iniciador orgânico ou de temperatura [42].

Na metodologia de mistura no estado fundido, as nanopartículas são misturadas ao polímero em estado fundido usando um misturador intensivo ou através do processamento por extrusão. Este é o método mais utilizado para a preparação de nanocompósitos, principalmente, por se tratar de um método econômica e industrialmente viável. Algumas vantagens e desvantagens dos métodos de obtenção de nanocompósitos são mostradas na Tabela 1[52].

TABELA 1 – Métodos de obtenção de nanocompósitos: vantagens e desvantagens [42,44,62]

Processo	Vantagem	Desvantagem	Exemplos
Em solução	<ul style="list-style-type: none"> • Quando possível, utilização de meio aquoso 	<ul style="list-style-type: none"> • A compatibilidade entre componentes é restrita a alguns casos • Uso de grande quantidade de solventes • Pode haver contaminação por partículas não desejadas ao processo 	<ul style="list-style-type: none"> • Policaprolactona, látex natural ou sintético, acetato de celulose
Polimerização <i>in situ</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Utilizado para polímeros pouco solúveis 	<ul style="list-style-type: none"> • Esfoliação da argila depende do intumescimento e da difusão dos monômeros na região interlamelar • Se a polimerização for incompleta, há formação de oligômeros • Pode haver contaminação por partículas não desejadas ao processo 	<ul style="list-style-type: none"> • Resinas epóxi, poliuretanas, poliéster insaturado, poliamidas, poliestireno
Mistura estado fundido	<ul style="list-style-type: none"> • Não utiliza solvente • Custo de produção baixo • Utilização de grande variedade de polímeros 	<ul style="list-style-type: none"> • Utilização de grandes equipamentos para mistura • Baixa interpenetração dos polímeros nos espaços interlamelares • Quando utilizados polímeros apolares, necessidade de utilizar agentes compatibilizantes • Degradação do modificador orgânico utilizado na organofilização da argila • Pode haver contaminação por partículas não desejadas ao processo 	<ul style="list-style-type: none"> • Poliolefinas, poliamidas, polietileno tereftalato, poliestireno

Adaptado de BRAGANÇA (2008) [52]

O método de preparação e a natureza do polímero utilizado influenciam diretamente na formação da estrutura das lâminas de argila na matriz polimérica, dando origem a um compósito ou a um nanocompósito. De maneira geral, compósitos são formados quando não ocorre uma excelente dispersão das lamelas em estruturas nanométricas, e nanocompósitos, quando se tem boa dispersão e fortes interações entre a fase contínua e a fase dispersa da matriz.

Dependendo do grau de penetração do polímero nas galerias interlamelares da argila, pode-se haver a formação de estruturas diferenciadas,

como ilustrado na Figura 12, as quais são divididas em dois tipos: estruturas intercaladas ou parcialmente intercaladas (Figura 10-a e 10-b), respectivamente, e esfoliadas ou delaminadas (Figura 10-c) [12,30,66].

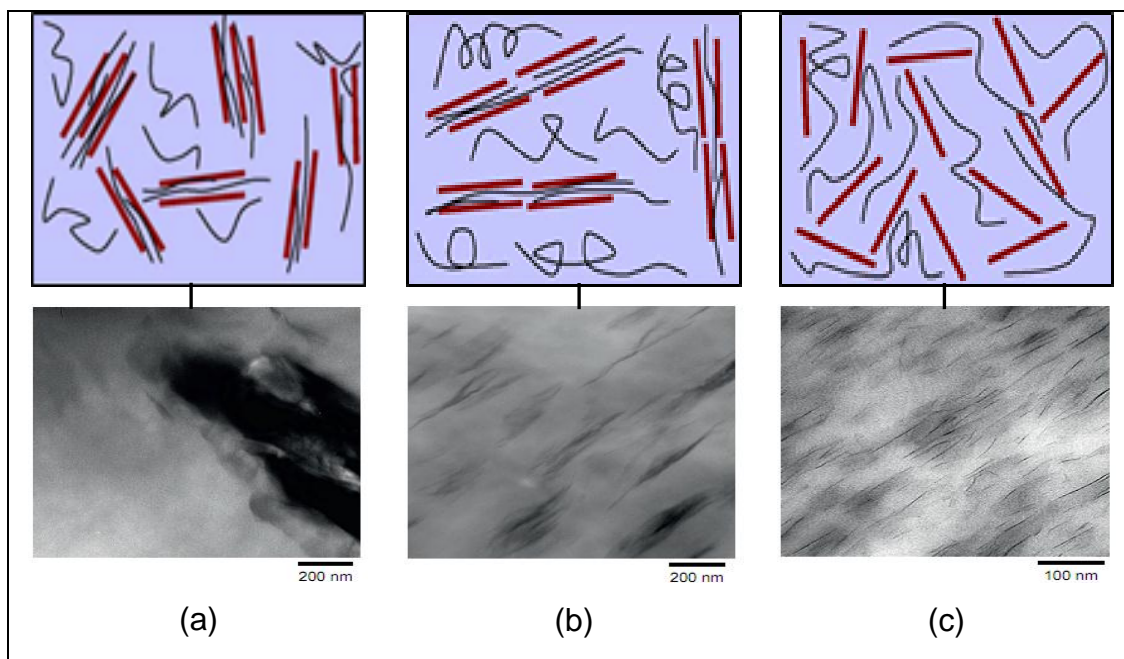


FIGURA 12 – Ilustração e microscopia eletrônica de transmissão de diferentes tipos de estrutura dos nanocompósitos: (a) intercalada, (b) parcialmente intercalada/esfoliada e (c) esfoliada [44,67]

No caso da estrutura intercalada com separação de fases o polímero é incapaz de penetrar em sua totalidade entre as folhas do silicato, permanecendo as propriedades na mesma escala dos tradicionais compósitos ou micro compósitos.

Nos nanocompósitos com partes delaminadas e folhas que não apresentam delaminações, parcialmente intercaladas/esfoliadas, a penetração do polímero ocorre de forma ordenada, porém, sem uma razão de polímero/argila definida, formando já uma estrutura em escala nanométrica com aglomerados de silicato dispersos pela matriz.

A estrutura esfoliada, considerada ideal para obtenção de propriedades melhoradas, as camadas individuais de argila são separadas em matriz polimérica contínua por distâncias médias que garantem um aperfeiçoamento e melhor desempenho das propriedades esperadas em um nanocompósito.

2.5.1.2 Nanocompósitos de polietileno

A preparação de nanocompósitos com polietileno (PE), para diversas aplicações, está presente em muitos estudos e pesquisas.

Em estudo com polietileno e poli (etileno-co-acetato de vinila) (EVA) com argila organicamente modificada, ZANETTI e COSTA (2004), produziram um nanocompósito para avaliar o comportamento de combustão. Foi observado que a taxa de combustão diminuiu quando foi adicionada a argila organofílica, pois este material atua como um agente refratário, criando uma espécie de escudo de proteção para o polímero, retardando a chama a partir da decomposição térmica do nanocompósito [68].

Em busca de melhoria nos efeitos de fotoestabilização de polietileno de baixa densidade linear, a presença de silicatos lamelares com desativadores de metais, levou a uma diminuição do tempo de indução oxidativa [69,70].

Polietileno de alta densidade e argila organofílica foram preparados por meio de intercalação por fusão em um misturador intensivo. Foi utilizado um polietileno de alta e baixa densidade linear enxertado com anidrido maleico (PEAD-*g*-MA, PEBDL-*g*-MA) atuando como agente compatibilizante, para melhorar a capacidade de dispersão das nanopartículas na matriz de PEAD. Os resultados obtidos mostraram que os nanocompósitos com argila organofílica estavam dispersos de forma homogênea e promoveu melhor esfoliação das camadas lamelares da argila, quando utilizado polietileno de alta densidade enxertado com anidrido maleico [71].

2.6 DESENVOLVIMENTO DE BLENDA DE POLIETILENO E COMPÓSITOS PARA O SETOR ELÉTRICO

Em trabalhos e estudos desenvolvidos por pesquisadores do Instituto de Pesquisa Para o Desenvolvimento – LACTEC, com o objetivo de desenvolver um material mais adequado para o setor elétrico com melhores características de durabilidade e de processamento, MUNARO (2007) estudou o comportamento de blendas de PEAD, PEBD e PEBDL variando as concentrações dos componentes, avaliando as morfologias formadas e as

propriedades mecânicas e de resistência à fissuração, concluiu que o grau de cristalinidade e o tamanho dos cristalitos das blendas reduzem à medida que aumenta a concentração dos polímeros ramificados, que a maior dificuldade de movimentação das cadeias poliméricas pode ser atribuída à temperatura de transição β , a qual se desloca para temperaturas mais altas com a diminuição da fase amorfa. Através dos ensaios mecânicos e térmicos evidenciaram a ocorrência de co-cristalização nas blendas de PEAD e PEBDL, o que não foi observado com as blendas de PEBD. A resistência à fissuração, também, apresentou resultados mais satisfatórios com as blendas de PEBDL, fato atribuído à co-cristalização. Com os resultados obtidos, o autor sugere a produção de blendas com teores entre 30 e 50 % em massa de PEBDL para produção de peças que atendam as necessidades mecânicas e de resistência à fissuração para o setor elétrico [2].

Em outro estudo realizado com o objetivo de desenvolver nanocompósito polimérico com blendas de polietileno para confecção de acessórios poliméricos para o setor elétrico para serem utilizados em regiões de alta agressividade ambiental, WOLSKI (2012) utilizou como carga nanométrica para, além de reforço, conseguir melhorias nas propriedades de resistência à fissuração, uma argila organofílica, sendo esta modificada quimicamente sem a presença de sais de amônio em sua composição. Utilizou duas metodologias para incorporação da nanocarga, mistura mecânica no estado fundido e mistura por solução, sendo a primeira forma a que dispersou melhor as partículas do argilomineral na matriz polimérica. Foram avaliadas também as propriedades mecânicas antes e após envelhecimento artificial e, confirmou que a presença das nanopartículas apresentou bom desempenho para as propriedades de resistência à fissuração, porém, quando submetidas ao intemperismo artificial, as composições com nanopartículas, apresentaram um decréscimo nessa propriedade. Indicando a necessidade de adequação de aditivação e da forma de incorporação dos componentes [8].

Considerando o fato que em ambos os estudos, a forma de mistura e incorporação dos materiais não é a mais adequada para produção industrial, pesquisas com essa finalidade são necessárias para obter os melhores resultados com essa classe de materiais.

2.7 TECNOLOGIA DE PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS TERMOPLÁSTICOS

Devido à diversidade e propriedades, os materiais poliméricos possuem diferentes aplicações, por consequência, diferentes maneiras de processá-los para dar forma a peças e produtos. A técnica usada para o processamento de um polímero depende basicamente de quatro fatores: se é termoplástico ou termofixo, da temperatura de transição vítrea, estabilidade química e térmica e da geometria e tamanho da peça ou produto final.

Os processos utilizados industrialmente na transformação e processamento de polímeros são: moldagem por injeção e extrusão, os mais utilizados, e também, termoformagem, sopro, rotomoldagem, entre outros, de menor utilização industrial.

2.7.1 *Moldagem por injeção*

Um dos processos mais versáteis para a transformação e processamento de polímeros é a moldagem por injeção. Técnicas derivadas do processo convencional de injeção surgiram com avanços tecnológicos, como a injeção a gás, injeção com água, micro e nano injeção, múltipla injeção de componentes, injeção com decoração direta no molde, entre muitas outras. Entretanto, o princípio básico permanece inalterado [72].

A máquina injetora (Figura 13) é composta por um sistema capaz de homogeneizar e injetar o polímero fundido em um molde sob alta pressão. Fazem parte desse sistema a *rosca*, que é acionada por sistema elétrico, mecânico, pneumático ou hidráulico, o *canhão de aquecimento*, onde fica alojada a rosca, e o aquecimento é promovido por mantas elétricas, o *molde*, matriz que oferece a forma desejada à massa fundida, com o formato da peça do produto final.

A injeção é um processo cíclico, em que cada ciclo de injeção possui eventos que se interceptam e eventos que só iniciam após o término do anterior [21].



FIGURA 13 – Foto ilustrativa de uma máquina injetora

O polímero é alimentado na injetora através de um funil de alimentação diretamente em cima da rosca, que transporta o polímero para a parte frontal pelo interior do canhão aquecido, girando como um parafuso sem fim, deslocando-se para trás, para criar espaço à sua frente para que o polímero possa ser injetado no interior do molde, através de um bico injetor. No momento em que se carrega este espaço com o volume de polímero, a rosca interrompe sua rotação e aguarda o momento seguinte, atuando como um pistão [62].

2.7.2 Processo de extrusão

A extrusão de materiais começou a ser empregada no início do século XIX, especificamente para a produção de tubos de chumbo. Por volta de 1840, este processo foi usado para recobrimento de cabos com resina guta-percha, espécie de látex de *Palaquium*. Até o surgimento dos polímeros sintéticos, a extrusão somente era utilizada para processamento de borracha natural, nitrato de celulose e caseína [21].

As máquinas de extrusão (Figura 14) de termoplásticos são semelhantes às injetoras, porém, é necessária uma matriz, e não um molde para dar forma a produtos e com o diferencial de ser um processo contínuo. O objetivo final da extrusão visa à fabricação de produtos com dimensões controladas (tubos, fios, filmes, chapas, etc.), a uma velocidade de produção que seja economicamente viável, sendo também, utilizado para mistura de

polímeros e aditivos, os quais podem passar, por outros processos de transformação [66].



FIGURA 14 – Foto ilustrativa de uma máquina extrusora

Dentre todos componentes de uma extrusora, a rosca é um dos mais importantes pelo fato de transportar, amolecer, homogeneizar e plastificar o polímero. A rosca, com seu movimento e cisalhamento sobre o material, gera cerca de 80% da energia térmica e mecânica necessária para transformar os polímeros, a outra parte da energia é obtida através de mantas aquecedoras externas. Ainda, dependendo do processo envolvido, a extrusora necessita de entradas para líquidos e saídas de gases [21,66].

Existem máquinas extrusoras de rosca única, conhecidas como monorosca e máquinas com dupla rosca, mas independente do tipo, a rosca deve ser projetada de tal maneira que sua geometria e elementos de rosca promovam a máxima eficiência, vazão constante, plastificação e homogeneização adequadas sem danos ao polímero, alinhadas com a durabilidade da mesma.

A funcionalidade de uma rosca única é promover a homogeneização, plastificação e transporte da massa fundida polimérica, do funil de alimentação até a matriz ou cabeçote. Durante o transporte, o calor das paredes quentes do cilindro e o trabalho mecânico associado ao cisalhamento e com mantas elétricas, promovem a fusão do polímero.

Quando foi dado início ao processamento de polímeros por extrusão, observou-se que estes materiais exigiam grandes pressões e eram necessárias temperaturas mais altas que o processo utilizando borrachas, o que ocasionava a degradação precoce do polímero.

O uso de duas roscas com eixos interdependentes passou a oferecer excelentes resultados, estimulando muitos fabricantes de roscas para extrusão a desenhar e projetar esses acessórios com melhores desempenhos [66].

A extrusora dupla rosca apresenta classificações quanto ao posicionamento entre as roscas e o sentido de rotação das mesmas. O posicionamento das roscas dentro do canhão de aquecimento é diferenciado pela distância entre os centros das roscas, como pode ser observado na ilustração da Figura 15, e classificadas em interpenetrantes, tangenciais e não-interpenetrantes [73].

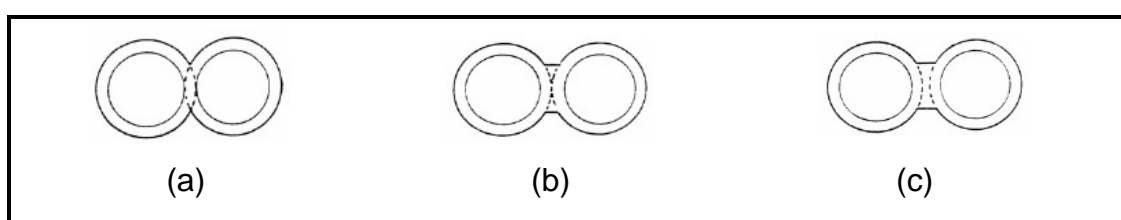


FIGURA 15 – Ilustração dos exemplos de posicionamentos de duas roscas dentro do cilindro de aquecimento: (a) interpenetrante, (b) tangencial e (c) não-interpenetrante [67]

Quanto ao sentido de rotação, são classificadas em contra-rotativas quando giram em sentidos opostos e co-rotativas quando as duas roscas giram no mesmo sentido, como mostra a Figura 16.

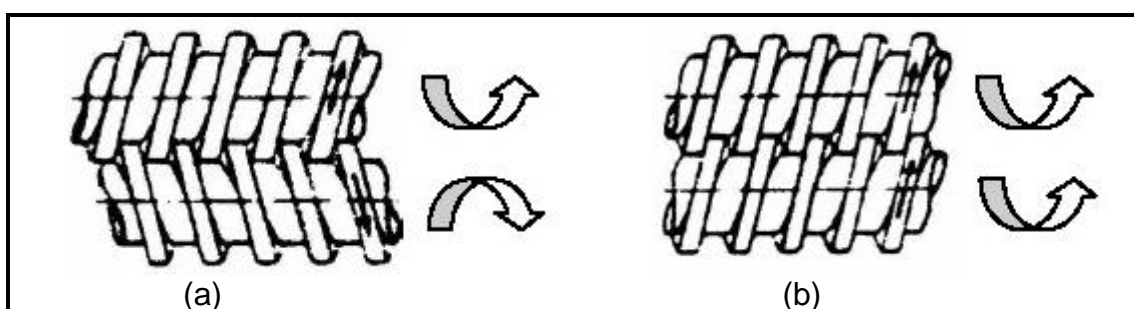





FIGURA 16 – Rotação das roscas de acordo com o sentido: (a) contra-rotativa e (b) co-rotativa [67]

Existem algumas variáveis no projeto e fabricação de algumas roscas, as quais podem possuir um sistema modular, onde a mesma é construída por elementos que são fixados em um eixo, proporcionando um excelente controle no cisalhamento e nas condições de mistura. A Tabela 2 exemplifica alguns exemplos de elementos de condução.

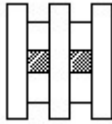
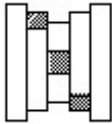
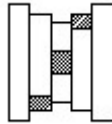
TABELA 2 – Descrição dos elementos de condução

<i>Elemento</i>			
<i>Descrição</i>	Fluxo direto com passo de rosca largo	Fluxo direto com passo de rosca estreito	Fluxo reverso com passo de rosca estreito
<i>Mistura</i>	Baixa	Baixa	Baixa, com barreira do fundido
<i>Cisalhamento</i>	Baixo	Baixo	Médio
<i>Condução</i>	Rápido	Lento	Contra-fluxo

Adaptado de SPERLING (1997) [72]

Os principais elementos da rosca são partes que servem de condução e as partes chamadas de elementos malaxadores, que são discos dispostos de forma conjugada e perpendiculares ao eixo de rotação, podendo haver variações na largura e deslocados com diferentes ângulos com relação ao centro do elemento [74,75]. Alguns exemplos de elementos de malaxagem são mostrados na Tabela 3.

TABELA 3 – Descrição dos elementos malaxagem

<i>Elemento</i>			
<i>Descrição</i>	Ângulo entre discos de 90°	Passo de rosca direito (45°)	Passo de rosca reverso (45°)
<i>Mistura</i>	Alta	Baixa	Médio, com barreira do fundido
<i>Cisalhamento</i>	Alto	Baixo	Alta
<i>Condução</i>	Baixa	Alto	Contra-fluxo

Adaptado de SPERLING (1997) [72]

A transformação de polímeros por meio dos processos de injeção e extrusão é, de modo geral, influenciada pelos parâmetros de processo.

TEYMOURI e NAZOCKDAST (2011) avaliaram as alterações das propriedades mecânicas e físicas em nanocompósito de polietileno de baixa

densidade com argila organofílica, causadas pelos efeitos dos parâmetros de processo, neste caso, a velocidade de mistura foi avaliada e concluíram que houve melhor esfoliação das camadas da argila quando foi utilizada rotação da rosca em 150 rpm, comparado com a velocidade de rotação 90 rpm [76].

Estudos reológicos foram realizados por HEJAZI e colaboradores (2011), comparando taxas de cisalhamento para verificar o melhor grau de dispersão de partículas lamelares de argilas em uma matriz polimérica olefínica. Eles concluíram que quanto maior a taxa de cisalhamento no estado fundido, melhor o nível de dispersão das nanopartículas. Entretanto, o aumento da velocidade de mistura causou cisão nas cadeias do polímero, diminuindo as propriedades de alongamento da matriz quando foram adicionados 3,0 % em peso de argila organofílica [77].

Muitas variáveis de processamentos tais como: velocidade de rotação das roscas, velocidade de alimentação do polímero e cargas, temperatura da massa fundida em diversas zonas da rosca, temperatura da água de resfriamento, e também, diferentes configurações de roscas e elementos de rosca podem ser obtidas e estudadas para facilitar o processo fabril e, conseqüentemente, obter materiais com propriedades melhoradas.

2.8 PROPRIEDADES MECÂNICAS E TÉRMICAS DOS POLÍMEROS

2.8.1 *Propriedades mecânicas*

As propriedades mecânicas dos polímeros são de grande importância para estudos dos requisitos mínimos exigidos na maior parte das aplicações dos materiais poliméricos. Valores das propriedades das tensões de escoamento e de ruptura, módulo de elasticidade e alongamento, entre outras, servem como parâmetros de avaliação do desempenho mecânico de diferentes tipos de polímeros e também, das possíveis modificações que são promovidas com cargas de reforços, aditivos de proteção a intempéries e plastificantes. Os valores dessas propriedades são obtidos por meio de ensaios mecânicos padronizados, como por exemplo, ensaios de solicitações mecânicas de tração [16].

A resistência mecânica dos polímeros é inferior quando comparada aos metais e às cerâmicas. Isto ocorre devido aos diferentes tipos de ligações atômicas e moleculares, conferindo aos polímeros diferentes tipos de estruturas.

A estrutura molecular do polímero é responsável pelo comportamento mecânico. De acordo com o comportamento, os polímeros podem ser classificados em termos de rigidez, fragilidade e tenacidade. Uma maneira de classificar os polímeros pelo comportamento mecânico é distinguir, a partir da curva tensão *versus* deformação, se o polímero apresenta comportamento frágil ou dúctil. Polímeros com comportamento frágil não se deformam plasticamente, portanto, não apresentam tensão de escoamento em um ponto definido. O comportamento dúctil, nos polímeros, pode ser observado pela presença de um ponto de escoamento, com isso, deformam-se plasticamente [15,16].

É importante ressaltar que os comportamentos mecânicos apresentados pelos materiais poliméricos, dependem da temperatura e velocidade de ensaio, bem como, se há incorporação de cargas de reforço ou de um segundo tipo de polímero, como pode ser o caso do estudo de blendas poliméricas.

2.8.2 *Propriedades térmicas*

As análises térmicas podem ser compreendidas como um grupo de técnicas em que uma propriedade física de um polímero é medida em função da temperatura, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura e atmosfera específica [77].

Para que uma análise térmica seja considerada termoanalítica, com essa definição, três critérios devem ser satisfatórios [16]:

- uma propriedade física deve ser medida;
- a medida deve ser executada por meio de um programa controlado de temperatura;
- a medida deve ser expressa direta ou indiretamente em função da temperatura.

Todos os instrumentos de análise térmica possuem características comuns. O que diferencia é o tipo de transdutor utilizado na construção,

podendo ser constituído por: termopares, balança analítica, sensor calorimétrico, medidor de deslocamento, detector de gás. Esses transdutores, que tem a função de converter as propriedades avaliadas em sinais elétricos, são interfaceados a uma unidade controladora e a um microcomputador, onde é possível controlar operações do equipamento e aquisições de dados [16].

Em muitos casos, o uso de apenas uma técnica de análise térmica não é suficiente para obter informações de um determinado sistema, sendo possível associar resultados obtidos por duas ou mais técnicas termoanalíticas. Por exemplo, é comum em estudos de materiais poliméricos, associar técnicas de análise térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) e termogravimetria (TGA).

As características físicas dos polímeros são determinadas, muitas vezes, pela mobilidade das cadeias poliméricas. Essa mobilidade ocorre em função da agitação dos átomos nas moléculas e é proporcional à temperatura. Entretanto, o conhecimento das características físico-químicas, bem como o desempenho termomecânico dos polímeros é fundamental para a seleção e caracterização de um material polimérico para determinadas aplicações [16].

Os polímeros podem apresentar, dependendo de sua estrutura e morfologia, três temperaturas de transição importantes: transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_c) e temperatura de fusão (T_m) [16].

A temperatura de transição vítrea (T_g) é o valor médio da faixa de temperatura que permite às cadeias poliméricas, na fase amorfa, adquirirem mobilidade e, possíveis, mudanças de conformação. Abaixo de T_g , o polímero não tem energia interna suficiente para permitir o deslocamento de uma cadeia por mudanças conformacionais. Apresenta-se em estado duro, rígido e quebradiço.

Temperatura de cristalização (T_c) ocorre, a partir do estado fundido e durante o resfriamento de um polímero semicristalino, onde as cadeias poliméricas se reorganizam espacialmente de forma regular. Essa ordenação espacial permite a formação dos cristalitos ou lamelas cristalinas. E em outras regiões, as cadeias também estarão aptas para se ordenarem, formando novos cristais. A cristalização pode ocorrer de duas formas: quando a temperatura é rapidamente reduzida até um dado valor, estabilizada e mantida constante até a total cristalização, isotérmica. Ou de forma dinâmica, quando a temperatura é

reduzida continuamente e a cristalização ocorrerá em um intervalo de temperatura.

A temperatura de fusão (T_m) é o valor médio da faixa de temperatura em que desaparecem as regiões cristalinas com a fusão dos cristalitos, porém, ocorre apenas em polímeros semicristalinos, é nesse ponto que a energia do sistema atinge o nível necessário para vencer as ligações intermoleculares secundárias entre as cadeias da fase cristalina, destruindo a estrutura regular de empacotamento, mudando do estado borrachoso para o estado viscoso. Essa transição só ocorre na fase cristalina, portanto somente em polímeros semicristalinos. Trata-se de uma transição termodinâmica de primeira ordem, afetando variáveis como: volume específico, entalpia, entre outras.

Portanto, a caracterização dos polímeros por meio de ensaios mecânicos e análises térmicas são fundamentais nos estudos das propriedades dos materiais poliméricos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS: POLÍMEROS, ADITIVOS E NANOCARGA

Os polímeros e aditivos utilizados neste trabalho foram escolhidos com base em resultados de estudos anteriores [2,14] e suas características estão apresentadas na Tabela 4.

TABELA 4 – Polímeros, aditivos e nanocarga utilizados no estudo para preparação dos nanocompósitos

Material	Descrição	Fornecedor	Índice Fluidéz (g/10 min – 190°C / 2,16 kg)
PEAD HC7260LSL	Polietileno de Alta Densidade	Braskem	7,2
PEBDL LL318	Polietileno de Baixa Densidade Linear	Braskem	2,7
Novaclay™	Argila Organofílica Livre de Sais de Amônio	Ioto International	—
Irganox® 1010	Antioxidante Fenólico Primário	Basf	—
Polybond® 3149	Agente compatibilizante funcionalizado com anidrido maleico (0,5%)	Chemtura	12

3.2 PREPARAÇÃO DAS FORMULAÇÕES

3.2.1 Concentrado de carga inorgânica (*masterbatch*)

Para a preparação das formulações, primeiramente foi feito um concentrado contendo a carga inorgânica - *masterbatch* (MB), com uma porcentagem de 30%, em massa, da argila organofílica em uma matriz polimérica de polietileno de baixa densidade linear (LL318) e 0,2%, em massa, de antioxidante com a finalidade de proteger a mistura dos efeitos de degradação pelo processamento. Esse concentrado foi utilizado para incorporar a argila na blenda, em uma próxima etapa, pelo processo de extrusão.

Inicialmente, foram preparadas cargas de 50 gramas, misturadas em homogeneizador intensivo de laboratório (Figura 18-a) marca MH, modelo MH-50H, à 1800 rotações por minuto (rpm) por 10 segundos, em seguida, foi aumentado a rotação para 3600 rpm por 20 segundos. Na sequência, as misturas, ainda no estado fundido, foram processadas em uma extrusora monorosca (Figura 18-b) da marca BGM®, modelo EL-45, diâmetro da rosca de 25 milímetros, velocidade da rosca de 300 rpm, razão comprimento/diâmetro (L/D) 40:1, com perfil de temperatura entre 135 e 145°C, após extrusão o material foi resfriado em água a temperatura ambiente e granulado. O MB produzido pode ser visualizado na Figura 17.



FIGURA 17 – Concentrado de carga inorgânica (*Masterbatch*)

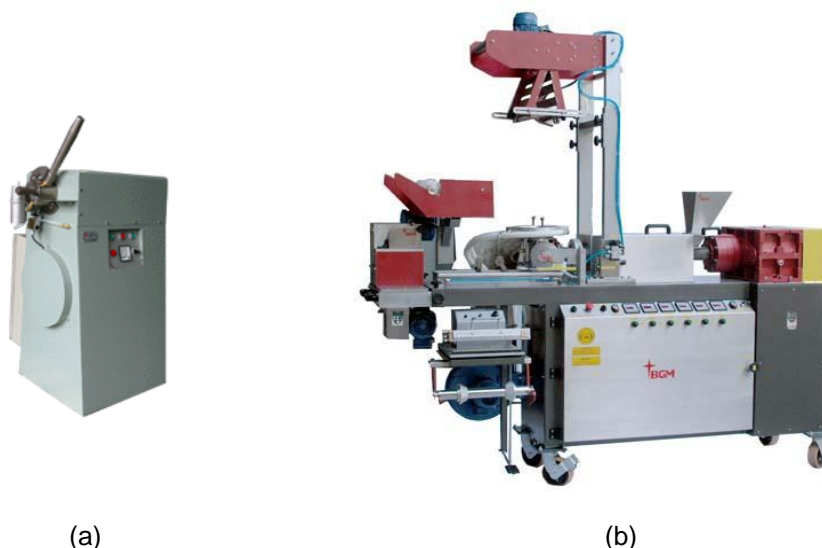


FIGURA 18 - Equipamentos utilizados para mistura polímero/argila (blenda):
(a) homogeneizador intensivo de laboratório e (b) extrusora monorosca

3.2.2 Blenda com argila organofílica – Extrusora monorosca e dupla rosca

Na preparação da blenda com argila organofílica, utilizando-se a extrusora monorosca e a extrusora dupla rosca, foram realizadas duas metodologias diferentes: incorporação da argila na forma de pó, juntamente com os polímeros e agente compatibilizante e, utilizando o concentrado de argila (*masterbatch*) com os polímeros e agente compatibilizante, conforme a Tabela 5. Todas as composições foram feitas com adição de 0,5 %, em massa, do antioxidante Irganox[®] 1010.

TABELA 5 – Composições processadas em máquina extrusora monorosca e dupla rosca

Amostra	PEAD (%)	PEBDL (%)	Polybond [®] 3149	Argila (%)	Antioxidante (%)
PÓ1,5%	60	40	-	1,5	0,5
PÓ1,5% C	60	40	5	1,5	0,5
MB 1,5%	60	40	-	1,5	0,5
MB 1,5% C	60	40	5	1,5	0,5
PÓ3,0%	60	40	-	3,0	0,5
PÓ 3,0% C	60	40	5	3,0	0,5
MB 3,0%	60	40	-	3,0	0,5
MB 3,0% C	60	40	5	3,0	0,5
BLENDA	60	40	-	-	2,0

MB=masterbatch / C=agente compatibilizante

A metodologia para as composições processadas na extrusora monorosca foi feita misturando-se cargas com um total de 50 gramas dos materiais no homogeneizador e, em seguida, processado, resfriado em água a temperatura ambiente e em seguida, foi granulado.

Para as composições, processadas em extrusora dupla rosca (Figura 19), marca NZ PHILPOLYMER, modelo SJSL-20 e configurada com elementos de rosca para preparação de compósitos, com sistema de rotação co-rotante e diâmetro das roscas de 20 mm, razão comprimento/diâmetro (L/D) 40:1, velocidade da rosca de 80 rpm e perfil de temperatura entre 150 e 165 °C, também foi utilizada a mesma metodologia, adicionando a argila organofílica em pó e na forma de *masterbatch*, porém na forma de alimentação diretamente na extrusora. O material extrudado foi resfriado em água a temperatura ambiente e granulado.



FIGURA 19 – Extrusora de rosca dupla utilizada na preparação das composições

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

3.3.1 *Preparação de corpos de prova para caracterização de materiais*

A partir dos nanocompósitos granulados foram preparadas placas com 1 mm e 0,1 mm de espessura pelo processo de termoprensagem. A temperatura desse processo foi de 155 °C e a carga utilizada foi de 6 toneladas. Com as placas de 1 mm de espessura foram obtidos os corpos de prova para os

ensaios mecânicos, resistência à fissuração e microscopia eletrônica de transmissão. Com as placas de 0,1 mm de espessura foram obtidos corpos de prova para a análise termodinâmico mecânica (DMTA).

3.3.2 *Ensaio mecânicos sob tração*

O ensaio de resistência à tração possibilitou a determinação do alongamento, tensão de ruptura, tensão de escoamento e módulo de elasticidade. Foram obtidos 05 corpos de prova de cada formulação em formato de gravata e realizado ensaio em equipamento INSTRON, modelo 4467, com célula de carga de 100 kgf e comprimento inicial (L_0) de 10 mm e velocidade de tração a 10 mm.min⁻¹. Ensaio realizado conforme norma ASTM D 638 [78].

3.3.3 *Análise termodinâmico mecânica (DMTA)*

O ensaio de DMTA foi realizado de acordo com a norma ASTM D 5026-01 [79], em equipamento NETZSCH, modelo DMTA 242 no modo tração, faixa de temperatura de -155 a 115 °C com razão de aquecimento de 3 °C.min⁻¹, atmosfera de nitrogênio e frequência da força dinâmica de 50 Hz. Para esse ensaio, foram obtidos corpos de prova das placas com 0,1 mm de espessura com comprimento de 10 mm.

3.3.4 *Calorimetria exploratória diferencial (DSC)*

Por meio da análise de DSC foram obtidas as temperaturas de fusão e de cristalização das amostras. O ensaio foi realizado conforme norma ASTM D 3418-99 [80], em equipamento NETZSCH DSC, modelo 204 F1, em uma faixa de temperatura de 20 a 160 °C, razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, em atmosfera de nitrogênio.

3.3.5 Termogravimetria (TGA)

As termogravimetrias foram realizadas de acordo com a norma ASTM E 1131 [81], em equipamento NETZSCH TGA, modelo TG 209, na faixa de 20 a 800 °C com razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, sendo que de 20 a 550 °C em atmosfera de nitrogênio e, de 550 a 800 °C, em atmosfera de oxigênio. Neste ensaio foi possível observar a temperatura de início de decomposição térmica do material.

3.3.6 Ensaio de resistência à fissuração

O ensaio de determinação da resistência à fissuração (*Environmental Stress-Cracking – ESC*) foi realizado conforme a norma ASTM D 1693 [82]. Para esse ensaio foram obtidos 10 corpos de prova de cada formulação, na forma retangular com dimensões de 38 x 13 mm com um entalhe centralizado de 19 mm de comprimento (Figura 20-a), curvados em formato de “U” e colocados em um suporte para manter a curvatura. Esse suporte então foi mergulhado em uma solução aquosa a 10 % de sabão aniônico (TRITONTM X-100) e deixado em estufa a 50 °C (Figura 20-b).

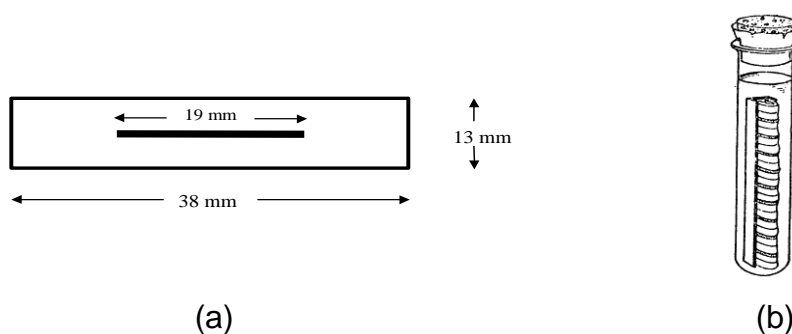


FIGURA 20 – Representação esquemática de ensaio: (a) dimensões corpo de prova e (b) sistema para ensaio de resistência à fissuração [82]

3.3.7 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Para verificar a dispersão das partículas de argila organofílica na matriz polimérica, foram obtidas micrografias em um microscópio eletrônico de transmissão JEOL, modelo JEM 1200EXII Electron Microscope, elétrons acelerados com tensão de 120 kV.

Para a preparação das amostras para obtenção das micrografias foi realizado o embutimento do nanocompósito em resina termofixa para, posteriormente, ser realizado corte, sem criogenia, com navalha de vidro.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ENSAIOS MECÂNICOS

Os resultados dos ensaios de resistência mecânica sob tração foram obtidos como curvas do tipo tensão *versus* deformação. Foram realizados os ensaios através da aplicação de uma solicitação ao material sob condições controladas, geralmente deformação a velocidade constante até a ruptura do material. Na Figura 21 pode ser observada a curva tensão *versus* deformação típica de uma blenda de polietileno. As curvas de todas as composições obtidas nas extrusoras monorosca e dupla rosca podem ser consultadas no anexo I.

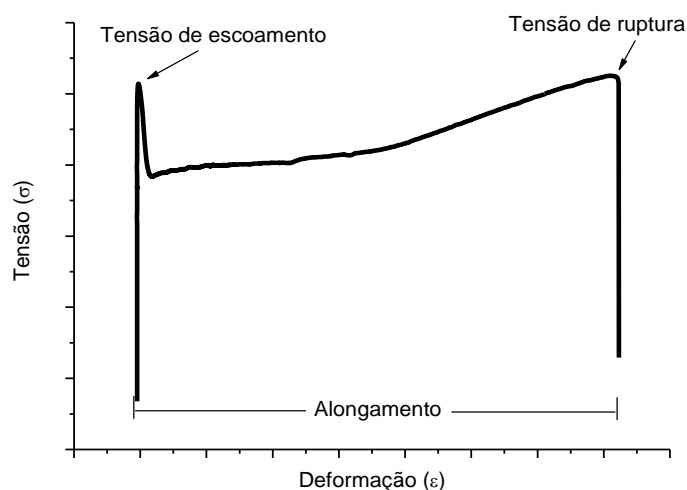


FIGURA 21 – Curva típica tensão versus deformação obtida da blenda de polietileno.

4.1.1 Alongamento e tensão de ruptura das composições obtidas a partir da extrusora monorosca

Os resultados de alongamento e tensão de ruptura das composições obtidas por meio da extrusora monorosca estão mostrados na Figura 22 e na Tabela 6.

De acordo com a Figura 22-a observou-se que o alongamento de todas as composições com adição de argila organofílica, diminuiu em relação à blenda, sendo a diminuição mais acentuada para as composições MB1,5%C e

MB3,0%C, quando a adição de argila foi na forma de *masterbatch* em 1,5 e 3,0 % em massa, com agente compatibilizante, a diminuição foi de aproximadamente 20 %. De forma geral, ocorreu redução do alongamento quando foram adicionadas partículas à matriz polimérica, provavelmente, devido ao aumento da rigidez do material e pela maior dificuldade de deslizamento entre as cadeias poliméricas, podendo também, terem ocorrido vazios de interface e microtrincas, porém esses fatores não foram detectados [42,83,84].

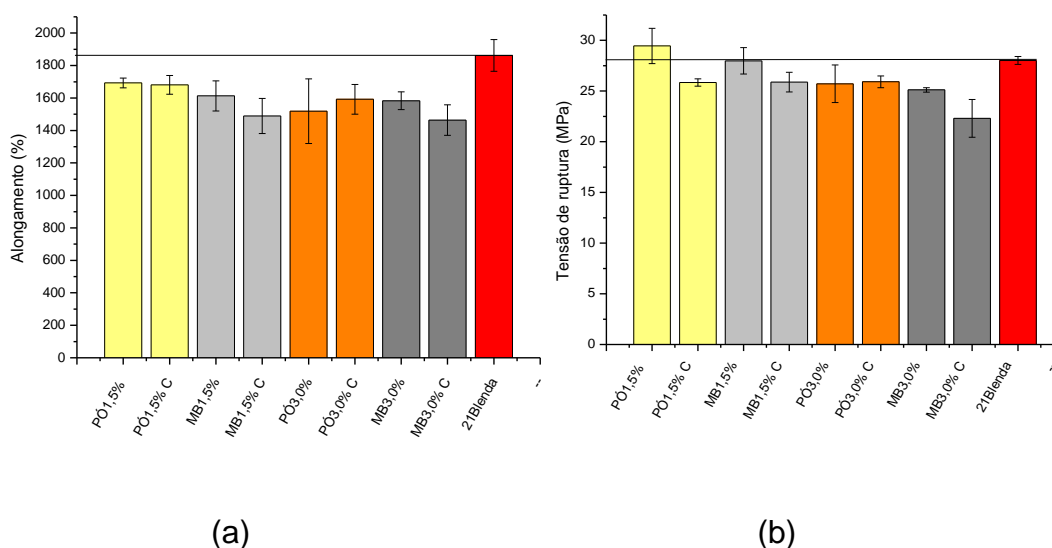


FIGURA 22 – Resultados dos ensaios mecânicos de (a) alongamento e (b) tensão de ruptura, obtidos para as composições processadas na extrusora monorotacional

TABELA 6 – Valores das propriedades de alongamento e tensão de ruptura das composições obtidas em extrusora monorotacional

	Alongamento (%)	Tensão de ruptura (MPa)
PÓ 1,5%	1693 ± 30	29,45 ± 1,74
PÓ 1,5% C	1682 ± 58	25,85 ± 0,36
MB 1,5%	1613 ± 93	27,98 ± 1,30
MB 1,5% C	1489 ± 108	25,89 ± 0,97
PÓ 3,0%	1519 ± 199	25,72 ± 1,85
PÓ 3,0% C	1592 ± 92	25,92 ± 0,58
MB 3,0%	1583 ± 55	25,12 ± 0,22
MB 3,0% C	1464 ± 94	22,31 ± 1,86
BLENDA	1862 ± 98	28,02 ± 0,39

A propriedade de tensão de ruptura (Figura 22-b) das composições apresentou diminuição em relação à blenda, com exceção da composição PÓ1,5% que teve um aumento de, aproximadamente, 5 % no valor de tensão de ruptura, porém, com o valor do desvio padrão, esta composição tem valor semelhante ao da blenda, verificado pelo método de análise de variância.

4.1.2 Tensão de escoamento e módulo de elasticidade das composições obtidas a partir da extrusora monorosca

Os resultados de tensão de escoamento e módulo de elasticidade das composições obtidas por meio da extrusora monorosca podem ser observados na Figura 23 e na Tabela 7.

Observa-se, na Figura 23-a, que a tensão de escoamento apresentou pequeno aumento para as composições, exceto quando foi utilizada a argila em *masterbatch* com teor de 3,0 % em massa, com e sem agente compatibilizante (MB3,0% e MB3,0%C) onde ocorreu redução de aproximadamente 3 % da propriedade.

Para os resultados de módulo de elasticidade (Figura 23-b), notou-se que todas as composições apresentaram aumento nos valores. As composições que tiveram um aumento significativo foram PÓ3,0% (29%) e PÓ3,0%C (22%). Esse resultado pode ser devido a melhor homogeneização da argila com a blenda nesse tipo de processamento.

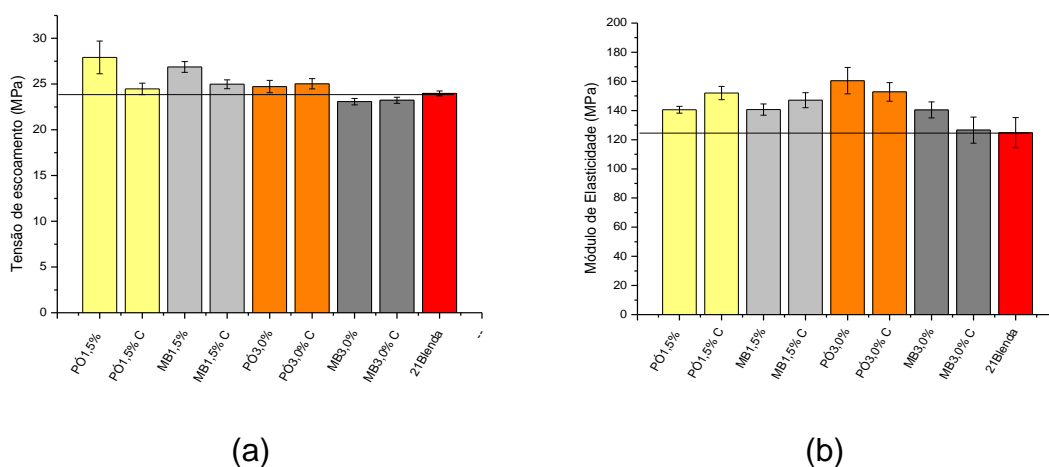


FIGURA 23 – Resultados dos ensaios mecânicos de (a) tensão de escoamento e (b) módulo de elasticidade obtidos para as composições processadas na extrusora monorosca

TABELA 7 - Valores das propriedades de tensão de escoamento e módulo de elasticidade das composições obtidas em extrusora monorosca

	Tensão de escoamento (MPa)	Módulo de elasticidade (MPa)
PÓ 1,5%	27,91 \pm 1,79	140 \pm 2,34
PÓ 1,5% C	24,47 \pm 0,63	152 \pm 4,56
MB 1,5%	26,87 \pm 0,59	140 \pm 3,86
MB 1,5% C	24,98 \pm 0,48	147 \pm 5,12
PÓ 3,0%	24,73 \pm 0,68	160 \pm 9,07
PÓ 3,0% C	25,03 \pm 0,56	152 \pm 6,34
MB 3,0%	23,08 \pm 0,35	140 \pm 5,53
MB 3,0% C	23,23 \pm 0,34	126 \pm 8,95
BLENDA	23,98 \pm 0,26	124 \pm 10,36

4.1.3 Alongamento e tensão de ruptura das composições obtidas a partir da extrusora dupla rosca

Na Figura 24-a pode-se observar que os valores de alongamento das composições processadas na extrusora dupla rosca, também, foram menores que a blenda, porém, percebeu-se decréscimo significativo de, aproximadamente, 40% nas composições PÓ3,0% e PÓ3,0%C, que pode ser explicado pelo aumento do teor de carga (3,0%) e provavelmente, o cisalhamento provocado pelas roscas da máquina [85].

Para a tensão de ruptura (Figura 24-b), em nenhuma das composições processadas na extrusora dupla rosca, o alongamento e a tensão de ruptura apresentaram valores maiores que a blenda.

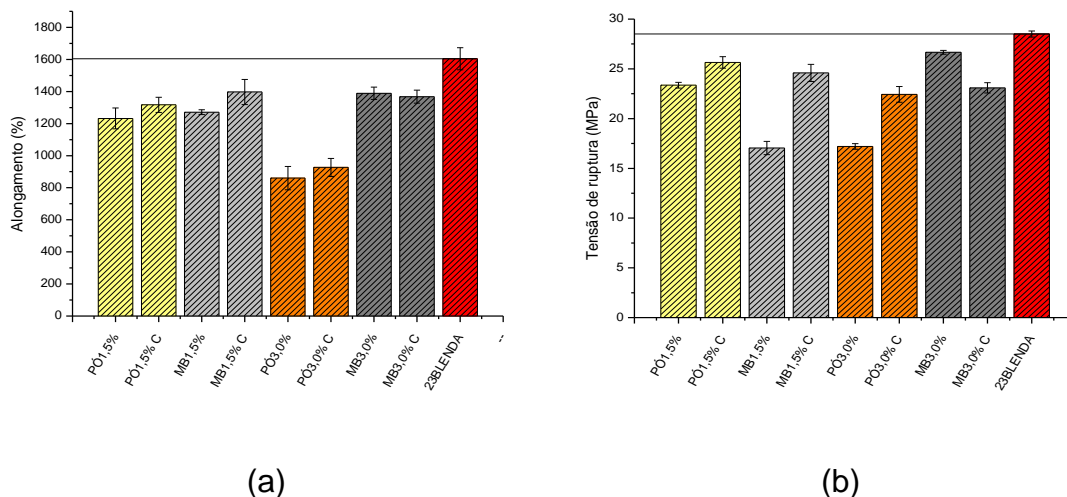


FIGURA 24 – Resultados dos ensaios mecânicos de (a) alongamento e (b) tensão de ruptura, obtidos para as composições processadas na extrusora dupla rosca

Na Tabela 8, estão mostrados os resultados de alongamento e tensão de ruptura das composições obtidas em extrusora dupla rosca.

TABELA 8 - Valores das propriedades de alongamento e tensão de ruptura das composições obtidas em extrusora dupla rosca

	Alongamento (%)	Tensão de ruptura (MPa)
PÓ 1,5%	1232 ±65	23,36 ±0,29
PÓ 1,5% C	1317 ±47	25,64 ±0,58
MB 1,5%	1271 ±15	17,04 ±0,67
MB 1,5% C	1397 ±78	24,59 ±0,86
PÓ 3,0%	860 ±73	17,20 ±0,28
PÓ 3,0% C	927 ±56	22,44 ±0,79
MB 3,0%	1389 ±38	26,66 ±0,19
MB 3,0% C	1368 ±41	23,09 ±0,52
BLENDA	1604 ±69	28,50 ±0,31

4.1.4 Tensão de escoamento e módulo de elasticidade das composições obtidas a partir da extrusora dupla rosca

Na Figura 25 e na Tabela 9, estão mostrados os resultados de tensão de escoamento e módulo de elasticidade das composições obtidas em extrusora dupla rosca.

Para os resultados de tensão de escoamento (Figura 25-a), não houveram alterações significativas nos valores em comparação com a blenda. Ressalta-se o valor obtido para a blenda (27,60 MPa) foi maior que o valor obtido para a blenda processada na extrusora monorosca (23,98 MPa), esse fato também foi observado no módulo.

Os resultados de módulo de elasticidade (Figura 25-b), apresentaram valores superiores ao da blenda, com exceção da composição PÓ3,0%, que teve um valor de aproximadamente 13 % menor.

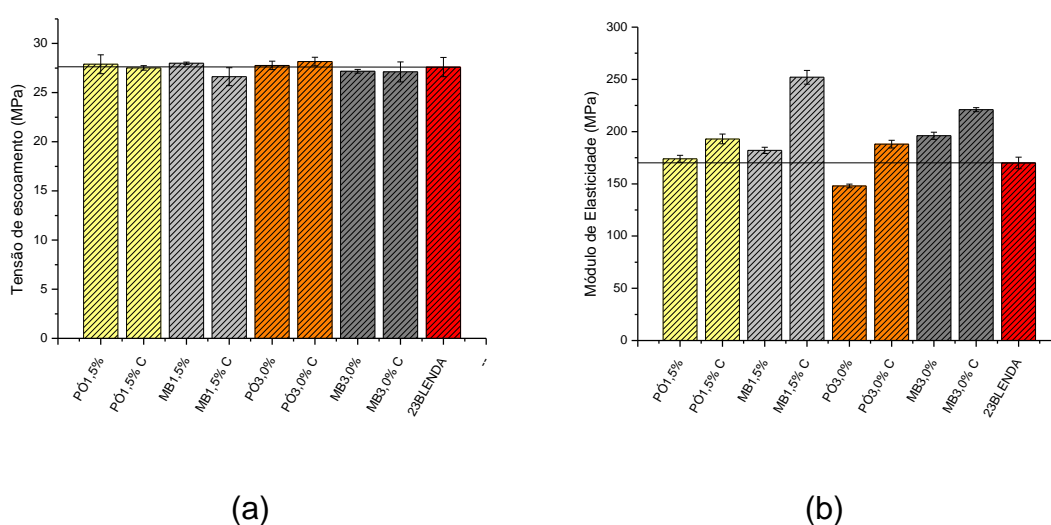


FIGURA 25 - Resultados dos ensaios mecânicos de (a) tensão de escoamento e (b) módulo de elasticidade obtidos para as composições processadas na extrusora dupla rosca

TABELA 9 - Valores das propriedades de tensão de escoamento e módulo de elasticidade das composições obtidas em extrusora dupla rosca

	Tensão de escoamento (MPa)	Módulo de elasticidade (MPa)
PÓ 1,5%	27,89 \pm 0,96	174 \pm 3,36
PÓ 1,5% C	27,52 \pm 0,23	193 \pm 4,58
MB 1,5%	27,99 \pm 0,11	182 \pm 2,95
MB 1,5% C	26,62 \pm 0,91	252 \pm 6,64
PÓ 3,0%	27,77 \pm 0,43	148 \pm 1,79
PÓ 3,0% C	28,17 \pm 0,43	188 \pm 3,76
MB 3,0%	27,17 \pm 0,44	196 \pm 3,45
MB 3,0% C	27,11 \pm 1,01	221 \pm 1,96
BLENDA	27,60 \pm 0,98	170 \pm 5,58

De forma geral, pode-se verificar que o processamento dos nanocompósitos na extrusora dupla rosca, resultou em materiais com propriedades mecânicas semelhantes, e alguns casos superiores, quando comparadas àquelas obtidas na extrusora monorosca.

Esses resultados estão de acordo com a literatura [86], que sugere a preparação de nanocompósitos com argila organofílica no estado fundido e processado em extrusora dupla rosca co-rotante tende a ser mais eficaz que a extrusão com monorosca ou sistema contra-rotativo, pois promovem melhor esfoliação. Entretanto, para observar a completa delaminação das plaquetas de argilas, é necessária a investigação com técnicas de microscopia associada aos ensaios mecânicos.

4.2 ANÁLISE TERMODINÂMICO MECÂNICA (DMTA)

Por meio do ensaio DMTA, foi possível verificar as relaxações moleculares associadas a mudanças conformacionais e a deformações macroscópicas geradas a partir de rearranjos moleculares. Sendo estas, associadas a transições termodinâmicas de segunda ordem, conhecidas como α , β e γ [87,88].

Transição termodinâmica de primeira ordem é a qual ocorre uma descontinuidade na derivada primeira da energia livre de Gibbs e em sistemas poliméricos é indicada por uma descontinuidade no volume. Uma descontinuidade na curva de volume em função da temperatura (à pressão constante) ou de volume em função da pressão à temperatura constante caracteriza a ocorrência de transição termodinâmica de segunda ordem [15].

A transição α está relacionada com dimensões dos cristalitos e a porcentagem cristalina. É encontrada em polímeros ramificados e lineares, desde que possuam cristalinidade, encontrando-se na faixa de 30 a 120 °C [87].

A transição β relaciona-se com a região amorfa ou cisalhamento interlamelar e encontrada quando o polímero apresenta ramificações, também, podendo ser observada em polietilenos lineares com alta massa molecular [88].

A transição γ , normalmente observada nos polietilenos na faixa de temperatura compreendida entre -150 e -120 °C, sendo atribuída ao movimento de curto alcance na região amorfa [21,87].

Para obter o valor das relaxações α , β e γ , pelo módulo de perdas no ensaio foi necessário fazer ajuste matemático conforme apresentado na Figura 26.

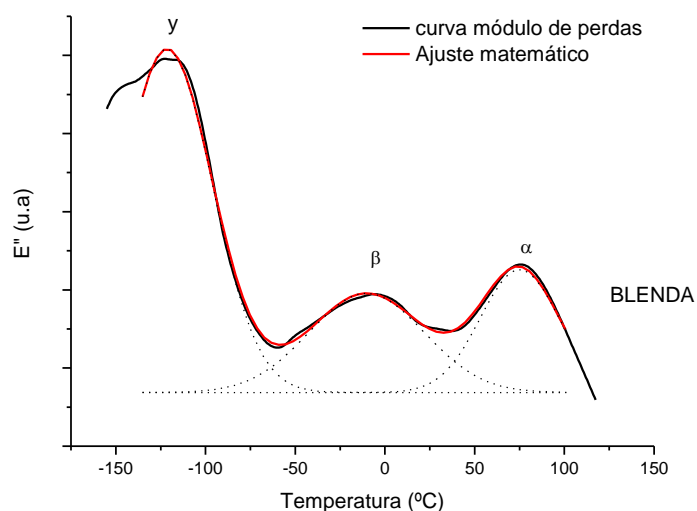


FIGURA 26 – Ajuste matemático para a blenda obtida na extrusora monorosca.

Nas Figura 27 e 28, podem ser observadas as curvas de módulo de perdas (E'') das composições obtidas na extrusora monorosca e extrusora dupla rosca.

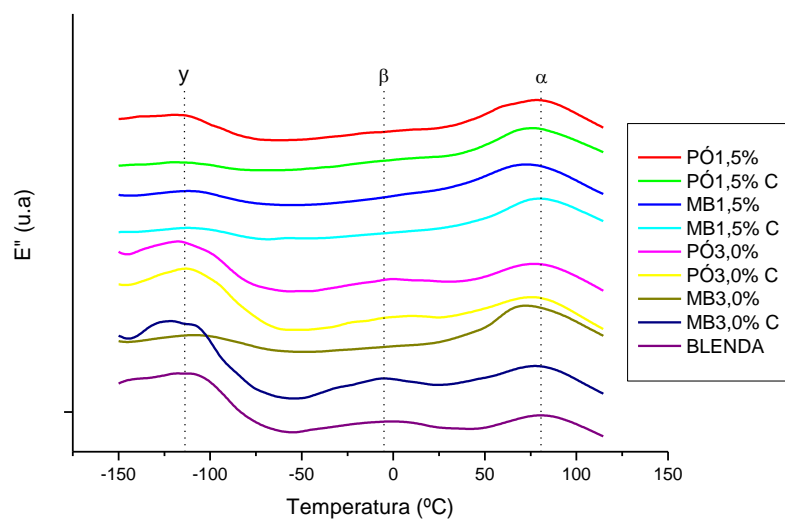


FIGURA 27 – Módulo de perdas (E'') das composições obtidas na extrusora monorosca

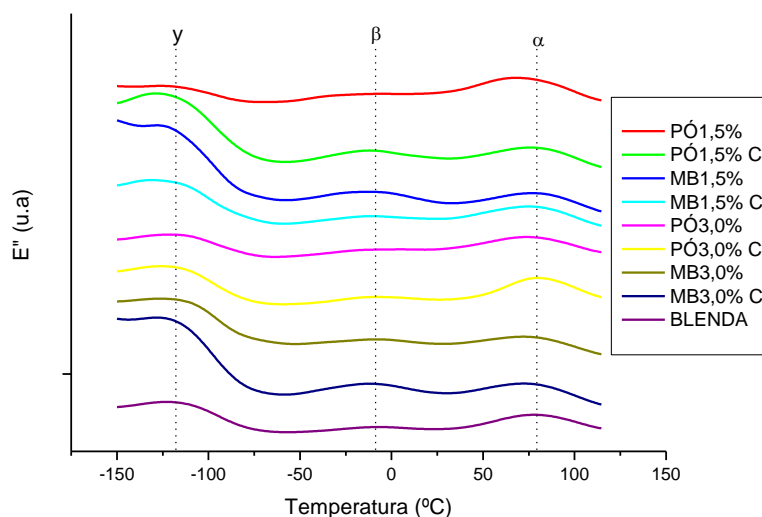


FIGURA 28 - Módulo de perdas (E'') das composições obtidas na extrusora dupla rosca

Na Tabela 10 podem ser verificados os valores de temperaturas das transições γ , β e α , após ajuste matemático.

TABELA 10 - Valores de temperaturas γ , β e α das amostras obtidas em extrusoras monorosca e extrusora dupla rosca, após ajuste matemático

Amostra	MONOROSCA			DUPLA ROSCA		
	γ (°C)	β (°C)	α (°C)	γ (°C)	β (°C)	α (°C)
PÓ1,5%	-120,4	3,7	77,9	-130,1	-12,0	75,7
PÓ1,5% C	-117,5	12,9	78,4	-127,2	-14,2	79,5
MB 1,5%	-121,1	-5,0	67,8	-127,8	-15,6	76,7
MB 1,5% C	-119,0	10,8	77,2	-127,7	-10,9	75,2
PÓ 3,0%	-122,1	-0,8	74,7	-123,1	-8,9	77,4
PÓ 3,0% C	-120,3	-1,9	74,1	-125,0	-4,0	78,0
MB 3,0%	-117,4	-5,1	68,9	-123,6	-11,5	74,4
MB 3,0% C	-124,3	-7,2	73,5	-126,0	-11,5	71,7
BLENDA	-121,3	-10,2	75,1	-121,8	-8,0	78,8

Nota-se que os valores de transição β são menos dispersos para as formulações processadas na extrusora dupla rosca do que processada em extrusora monorosca, o que pode ser indício de maior homogeneidade obtida com esse tipo de processo, possibilitando maiores interações entre todos componentes do compósito [76,77].

Já para as composições obtidas na extrusora monorosca, alterações significativas foram observadas para a transição β , a temperatura desta, para a

blenda foi de -10,2 °C e na composição PÓ1,5% C foi verificada a 12,9 °C, uma variação de 23,1 °C.

Na transição α , nota-se variação mais significativa na composição MB 1,5% (67,8 °C) e MB 3,0% (68,9 °C), em que a argila foi incorporada na forma de *masterbatch*, ambas sem adição de agente compatibilizante, para o processamento com extrusora monorosca. Essa variação pode ter sido causada pela maior dificuldade de dispersão dos componentes nessa forma de processamento, o que pode ter dificultado a formação de maior número de cristalitos com tamanho maiores [29].

A transição α para a blenda pura obtida pelo processo de extrusão com dupla rosca ocorreu numa temperatura mais elevada que para a preparada com monorosca, indicando que o tamanho dos cristalitos e/ou a cristalinidade obtida foi maior [29].

4.3 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

4.3.1 Temperatura de cristalização e temperatura de fusão

Os valores de temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão (T_m) e grau de cristalinidade (X_c) das amostras processadas na extrusora monorosca e extrusora dupla rosca, podem ser observados na Tabela 11.

TABELA 11 – Valores de temperatura de cristalização, temperatura de fusão e grau de cristalinidade das amostras obtidas em extrusora monorosca e de dupla rosca

MONOROSCA				DUPLA ROSCA		
Amostra	T_c (°C)	T_m (°C)	X_c (%)	T_c (°C)	T_m (°C)	X_c (%)
PÓ 1,5%	115,8	134,1	44,83	116,3	132,7	44,60
PÓ 1,5% C	116,4	133,3	40,84	114,6	133,9	40,53
MB 1,5%	119,0	135,8	44,66	114,6	134,7	41,83
MB 1,5% C	115,5	134,0	40,52	116,6	132,4	42,15
PÓ 3,0%	114,9	134,5	44,89	113,4	135,1	44,15
PÓ 3,0% C	115,6	133,1	40,46	116,5	133,1	43,00
MB 3,0%	117,5	131,5	43,62	112,6	134,6	40,53
MB 3,0% C	117,5	131,5	39,36	119,4	133,4	42,76
BLENDA	116,3	133,5	45,73	114,7	133,9	52,02

Observou-se que as temperaturas de cristalização e de fusão, além, do grau de cristalinidade das amostras processadas na extrusora monorosca apresentaram variações que podem ser associadas à baixa homogeneidade do sistema. Enquanto que as composições processadas na extrusora de rosca dupla apresentaram melhor distribuição, e quando acrescentado agente compatibilizante, o valor foi levemente menor que a composição sem compatibilizante. De acordo com a literatura [76,89], este fato indica que os mecanismos de cristalização podem estar sob influência das partículas de argila, no qual podem estar atuando como agente de nucleação.

Com relação à blenda pura, o processamento em ambas extrusoras, não apresentou variações significativas nas temperaturas de cristalização e de fusão, porém o grau de cristalinidade da blenda processada na extrusora dupla rosca teve um incremento de aproximadamente 13 %. Este fato, de acordo com a literatura [2,29], pode ser explicado pela miscibilidade total adquirida entre os componentes da blenda de polietileno.

Na Figura 29 estão mostradas as curvas DSC, das blends processadas em extrusoras monorosca e dupla rosca.

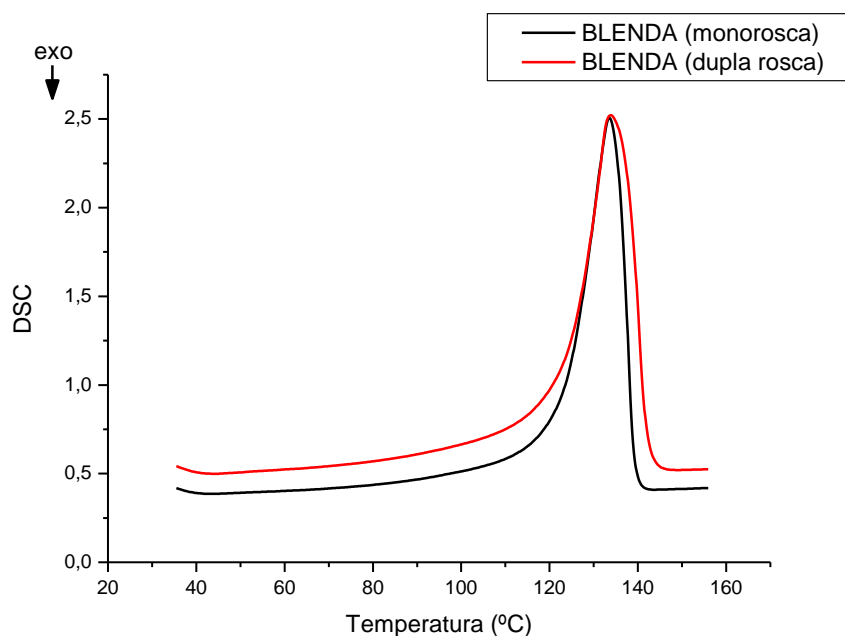


FIGURA 29 – Curva DSC das blends obtida na extrusora monorosca e na extrusora de rosca dupla

4.4 TERMOGRAVIMETRIA (TGA)

Com os resultados obtidos de termogravimetria, foi possível verificar a temperatura de início de degradação das amostras obtidas por meio de extrusora monorosca (Figura 30).

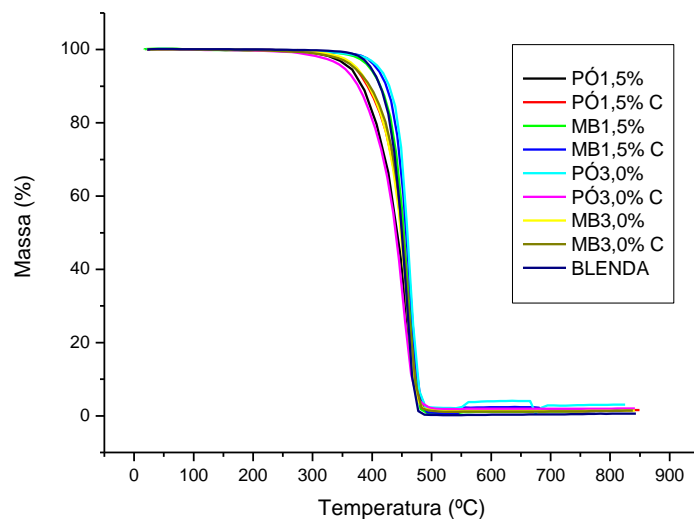


FIGURA 30 - Curva de termogravimetria das composições obtidas em extrusora monorosca

Na Figura 31, podem ser observadas as curvas termogravimétricas das composições obtidas em extrusora dupla rosca.

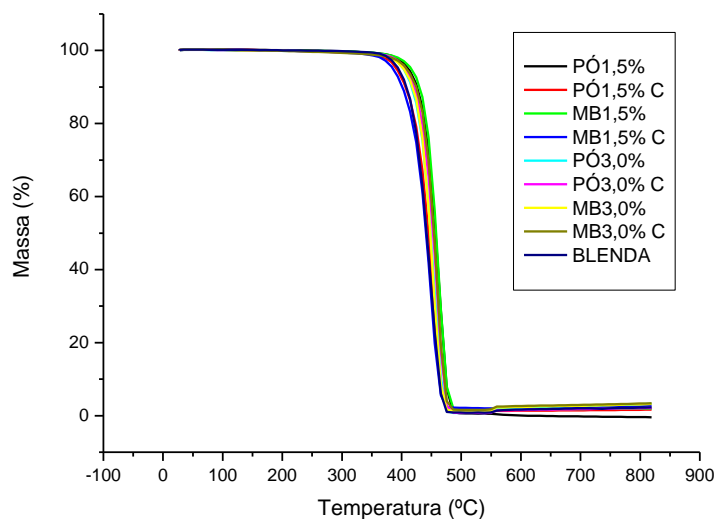


FIGURA 31 - Curva de termogravimetria das composições obtidas em extrusora dupla rosca

Na Tabela 12 podem ser observados os valores da temperatura de início de decomposição (*on set*) dos materiais obtidos na extrusora monorosca e extrusora dupla rosca.

TABELA 12 - Valores de temperatura de início de decomposição (*on set*) dos materiais obtidos em extrusora monorosca e extrusora dupla rosca

MONOROSCA		DUPLA ROSCA
Amostra	Temperatura decomposição (°C)	Temperatura decomposição (°C)
PÓ 1,5%	431,1	424,9
PÓ 1,5% C	428,7	430,5
MB 1,5%	432,4	441,4
MB 1,5% C	437,2	427,0
PÓ 3,0%	441,9	437,8
PÓ 3,0% C	419,9	440,6
MB 3,0%	428,2	437,2
MB 3,0% C	430,1	445,1
BLENDA	429,9	425,3

Conforme observado, as composições processadas na extrusora monorosca apresentaram valores de início de degradação superiores ao da blenda, com exceção das composições PÓ1,5%C, MB3,0% e PÓ3,0%C, que registraram diminuição de 1,2 , 1,7 e 10 °C, respectivamente. Possivelmente, a mistura obtida nessa extrusora, não produziu o efeito desejado de nanocompósito esfoliado, devido ao fraco cisalhamento [76,89], podendo ainda, a forte rotação do homogeneizador intensivo ter iniciado processo de degradação do polímero [66].

A composição PÓ3,0% foi a que melhor resistiu ao início da degradação, apresentando um valor de 12 °C maior, quando comparado à blenda. O aumento pode estar relacionado com a adição de partículas inorgânicas de argila organofílica modificada sem a presença de sais de amônio, tornando os materiais mais estáveis. Conforme literatura [59,90], a modificação química de argila com sais derivados de compostos à base de amônio, torna os materiais mais susceptíveis à degradação térmica, pois a temperatura de início de degradação desses compostos é muito baixa. No caso desta composição, o valor do início da degradação mais alto, pode ser devido à porcentagem de argila organofílica (3,0% em peso) estando de acordo com a quantidade

apropriada para formação de nanocompósitos, que deve ser de até 5,0% em peso.

Os valores da temperatura de início da degradação das composições obtidas na extrusora dupla rosca foram superiores em todas as composições, quando comparadas à blenda. A composição MB3,0%C foi a que apresentou melhor estabilidade térmica, alcançando 445,1 °C, um valor de 19,8 °C maior que a blenda (425,3 °C). Também, associado à quantidade dispersa na matriz polimérica, que neste caso, foi misturado à blenda na forma de *masterbatch*.

Os resultados que representam as composições preparadas na extrusora dupla rosca corroboram com a literatura [91], que faz referência ao melhor cisalhamento produzido para que a formação dos nanocompósitos, seja do tipo parcialmente ou totalmente esfoliado, podendo justificar a característica de barreira, como um tipo de proteção que as argilas organofílicas conferem ao polímero.

4.5 ENSAIO DE RESISTÊNCIA À FISSURAÇÃO

Os resultados de resistência à fissuração para as composições obtidas na extrusora monorosca e extrusora dupla rosca estão apresentados na Tabela 13.

TABELA 13 - Valores obtidos no ensaio de resistência à fissuração das composições processadas na extrusora monorosca e extrusora dupla rosca

MONOROSCA		ROSCA DUPLA
Amostra	Horas	Horas
PÓ 1,5%	1446	44
PÓ 1,5% C	21	141
MB 1,5%	225	1632
MB 1,5% C	62	144
PÓ 3,0%	69	148
PÓ 3,0% C	21	309
MB 3,0%	45	646
MB 3,0% C	21	140
BLEND A	45	5545

Este ensaio foi realizado em duplicata, devido à inversão de valores obtidos, somente para a composição PÓ1,5% e observou-se o mesmo comportamento de resultados.

O ensaio de *ECR* é muito significativo para estudos do setor elétrico, pois com estes resultados é possível avaliar o comportamento de materiais poliméricos com esforços por estresses mecânicos, intempéries e tensões residuais de processamento [16]. O tempo de resistência à fissuração satisfatória para utilização no setor elétrico dever ser superior a 72 horas [92].

As composições obtidas na extrusora monorosca apresentaram valores menores, comparados às processadas na extrusora dupla rosca. Apenas as amostras PÓ1,5% e MB1,5% registraram valores superiores, 1146 e 225 horas.

Comparando-se somente as blindas, observa-se um aumento de 5500 horas para a composição obtida na extrusora de rosca dupla. Este fenômeno pode estar associado à melhor interação entre o PEBDL e o PEAD [29].

Observa-se que a composição PÓ1,5% teve comportamento oposto nas duas extrusoras. Registrou-se melhora significativa na extrusora monorosca e diminuição abrupta na extrusora de rosca dupla.

Para as amostras processadas na extrusora dupla rosca, com exceção PÓ1,5%, as composições apresentaram valores satisfatórios.

A propriedade de resistência à fissuração pode estar diretamente associada à forma de processamento, pois, observou-se que resultados melhores foram obtidos quando teve uma, provável, melhor dispersão da argila organofílica na matriz polimérica, corroborando com os resultados de ensaios mecânicos e análises térmicas.

Então, a obtenção da blanda de polietileno de alta densidade e polietileno de baixa densidade linear com argila organofílica, processada em extrusora de rosca dupla, mostrou-se um material promissor para ser utilizado na preparação de isoladores poliméricos para utilização no setor elétrico.

4.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

Nas Figura 32 e 33 podem ser observadas as micrografias da amostra processada na extrusora de rosca dupla com 3,0 % em massa de argila em pó

com agente compatibilizante (PÓ3,0%C), obtidas por microscopia eletrônica de transmissão. Devido à dificuldade na preparação de amostras para MET, só foi possível obter imagens dessa composição.

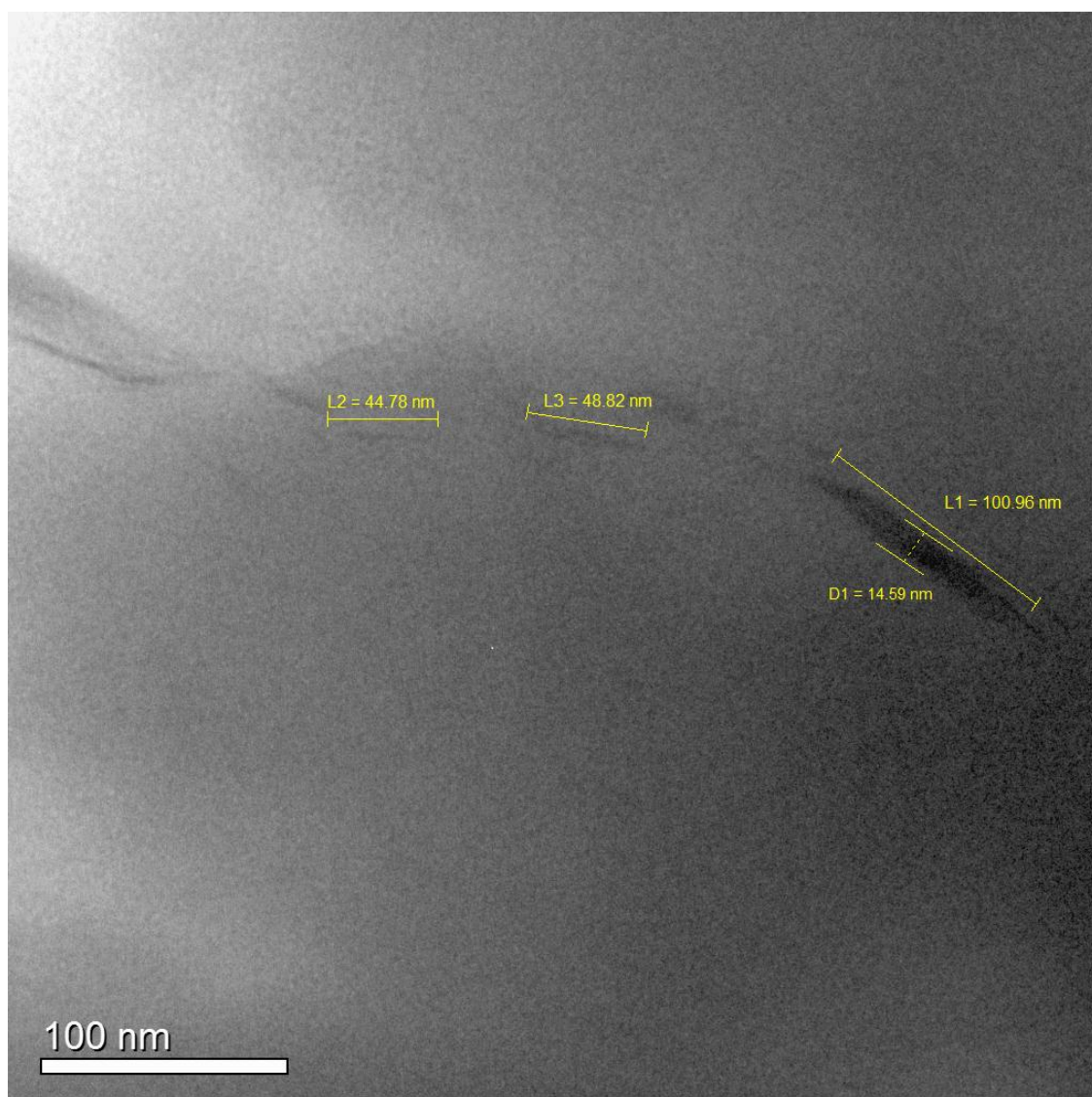


FIGURA 32 - Micrografia obtida da amostra PÓ3,0%C processada na extrusora dupla rosca. Imagem com escala de 100 nm

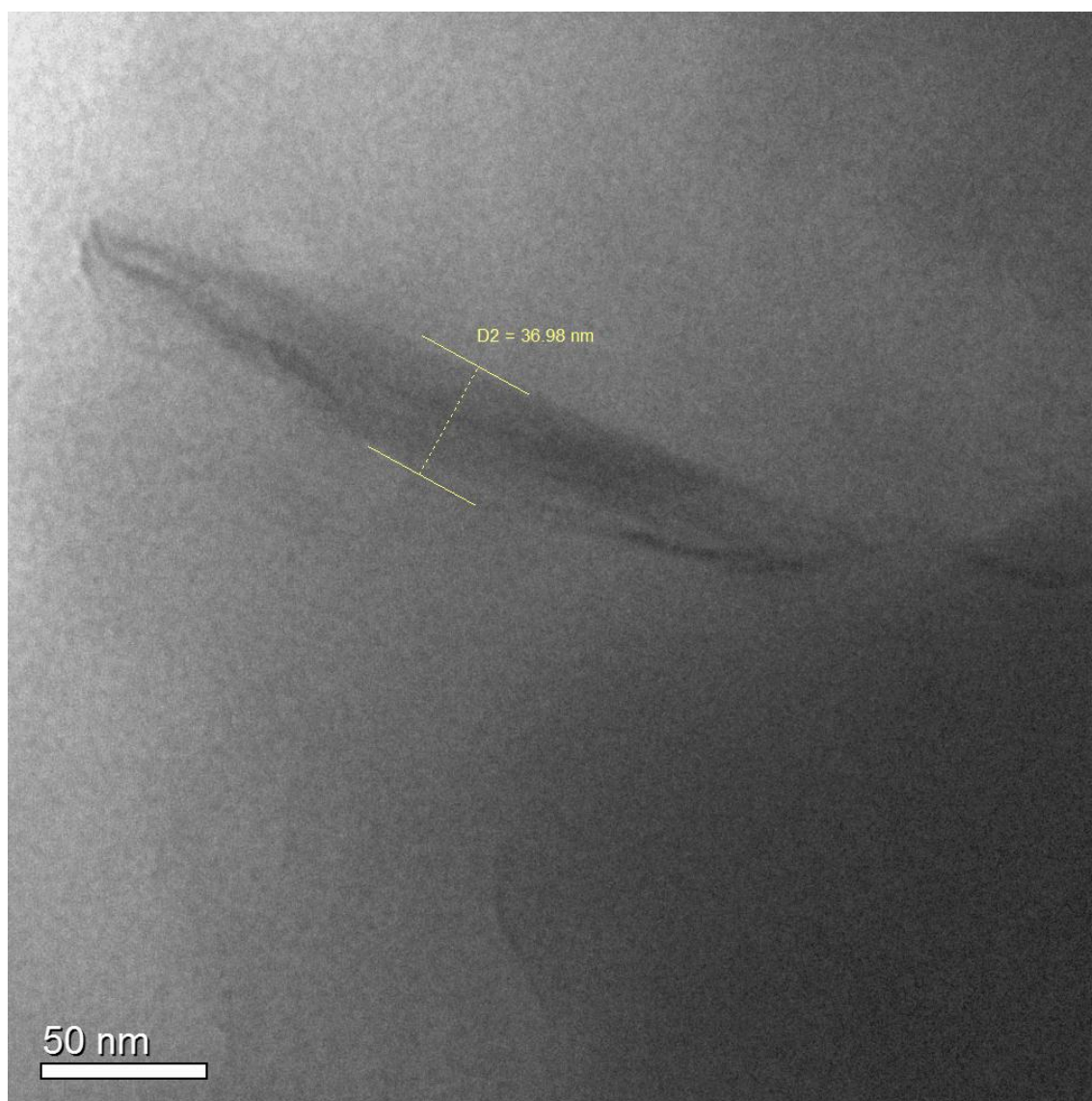


FIGURA 33 - Micrografia obtida da amostra PÓ3,0%C processada na extrusora dupla rosca. Imagem com escala de 50 nm

Nas imagens, foi possível observar a formação de tactóides, regiões escuras que podem representar as partículas de argila organofílica empilhadas e as regiões mais claras que representam o polímero entre as lamelas [93]

5 CONCLUSÕES

As composições de polietileno de alta densidade e polietileno de baixa densidade linear com adição de nanopartículas de argila organofílica sem a presença de sais de amônio, na forma de pó e em formato de grânulos com a carga concentrada (*masterbatch*), sendo utilizada a mistura de polímeros no estado fundido e processadas em dois diferentes equipamentos, extrusora monorosca e extrusora com sistema de duas roscas atuando na forma co-rotativa, com elementos de rosca preparados para a produção de nanocompósitos foram preparadas com sucesso.

Com base nos resultados obtidos nesse trabalho, foi realizada análise das propriedades mecânicas e pode-se verificar que a forma de processamento na extrusora dupla rosca apresentou os resultados mais satisfatórios.

O ensaio de análise termodinâmico-mecânica mostrou as temperaturas de transições associadas a mudanças de conformações estruturais, e pode-se concluir que as composições preparadas na extrusora dupla rosca apresentaram valores menos dispersos da transição β quando comparado às composições preparadas na extrusora monorosca.

A porcentagem cristalina e a temperatura de transição α foram maiores para a blenda obtida pelo processo com dupla rosca que a obtida com mono rosca, que pode ser devido a melhor homogeneização dos componentes.

As temperaturas de fusão e de cristalização das blendas foram observadas por DSC e se notou diferentes valores, principalmente, que o grau de cristalinidade da blenda processada na extrusora dupla rosca teve aumento de 13 % em relação à blenda obtida na extrusora monorosca.

O valor da temperatura de início de decomposição das formulações foi verificado pela termogravimetria e, concluiu-se que as composições processadas na extrusora dupla rosca, apresentaram maiores valores de início de degradação térmica.

O ensaio de resistência à fissuração foi determinante para avaliar o efeito entre as duas formas de processamento, no qual a blenda obtida na extrusora de rosca dupla apresentou 5545 horas de resistência e as demais composições, também, obtiveram valores acima do requisito mínimo para o setor elétrico, 72 horas.

Os materiais obtidos pelo método de mistura no estado fundido e processados na extrusora dupla rosca, com exceção da composição de polietileno com adição de argila organofílica de 1,5 % em peso, de acordo com especificações da norma, ABNT NBR 16094-12 [94] (Acessórios poliméricos para redes aéreas de distribuição de energia elétrica — Especificação), atendem os requisitos mínimos nas propriedades mecânicas e de resistência à fissuração para produção de acessórios poliméricos, como espaçadores, isoladores e pinos poliméricos, de utilização no setor elétrico.

6 TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar todas as composições pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão, para que se possa estudar o comportamento do processamento por meio de alterações na morfologia dos materiais e identificar o tipo de estrutura formada.
- Caracterizar o espaçamento interlamelar da argila organofílica e dos compósitos obtidos por meio da técnica de difração de raios X.
- Caracterizar os materiais produzidos por meio de ensaios dielétricos.
- Estudar as composições em situação de envelhecimento artificial.
- Avaliar a resistência ao trilhamento elétrico e erosão dos materiais estudados.
- Estudar e definir parâmetros ideais de processamento do nanocompósito na extrusora de rosca dupla.
- Produzir novos nanocompósitos com outros tipos de cargas nanométricas e comparar com as composições desse estudo.

7 REFERÊNCIAS

- [1] HARTMANN, L. C.; LINERO, L. E.; CUNHA, G.; PIAZZA, F.; MUNARO, M. Desenvolvimento de nova metodologia para avaliação de equipamentos e acessórios de redes protegidas sob condições de multiestressamento, **Espaço Energia**, n. 9, 2008.
- [2] MUNARO, M. Desenvolvimento de blendas de polietileno com desempenho aperfeiçoado para utilização no setor elétrico, **Tese de Doutorado, Programa de Pós Graduação em Engenharia, PIPE, Universidade Federal do Paraná**, Curitiba, Paraná, 66p., 2007.
- [3] PADILHA, J. L.; KNOLL, L.; GAMIZ, F.; ZHAO, Q. T.; GODOY, A.; MANTL, S. Simulation of fabricated 20-nm Schottky barrier MOSFETs on SOI: impact of barrier lowering, **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 59, n. 5, p. 1320-1327, 2012.
- [4] JORNET, J. M.; AKYILDIZ, I. F. Channel modeling and capacity analysis for electromagnetic wireless nanonetworks in the terahertz band, **IEEE Transactions on Wireless Communications**, v. 10, n. 10, p. 3211-3221, 2011.
- [5] HEPING, L.; PAN, W.; ZHANG, W.; HUANG, S.; WU, H. T. Nanofibers: A new material with high conductivity and transmittance for transparent conductive electrodes, **Advanced Functional Materials**, v. 23, n. 2, p. 209-214, 2012.
- [6] ZHOU, Z.; XIANG-FA, W. Graphene-beaded carbon nanofibers for use in supercapacitor electrodes: synthesis and electrochemical characterization, **Journal of Power Sources**, v. 222, p. 410-416, 2013.
- [7] LEOVKA, N. I.; LYSENKOV, E. A.; GONCHARUK, A. I.; GOMZA, Y. P.; KLEPKO, V. V.; BOIKO, Y. P. Phase behaviour, microstructure, and percolation of poly(ethylene glycol) filled by multiwalled carbon nanotubes and organophilic montmorillonite, **Journal of Composite Materials**, v. 45, n. 24, p. 2555-2566, 2011.
- [8] WOLSKI, C. M. O. Preparação e caracterização de nanocompósitos para aplicação no setor elétrico – **Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, UFPR**, Curitiba, 66p., 2012.
- [9] SILVA, G. C. Comportamento elétrico e dielétrico de cabos de potência extrudados utilizados em redes de distribuição de energia elétrica - **Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, UFPR**, Curitiba, 122p, 2000.

- [10] PLP BRASIL. **Soluções Para Redes Aéreas de Distribuição de Energia Elétrica**, CATÁLOGO DE PRODUTOS. Disponível em http://www.plp.com.br/br/produtos/distribuicao/produtos/rede_compacta/espacador_garras.php. Acesso em 15 jan. 2013.
- [11] MORAIS, L. **Plantar para mutilar?**. Revista Ecológico. Disponível em <http://www.revistaecologico.com.br/materia.php?id=54&secao=772&mat=806>. Acesso em 30 jul. 2013.
- [12] FORMIGA, A. M.; SANTOS, A. F.; INONE, P. C.; MUNARO, M.; FERRACIN, R. J.; FILHO, V. S. Avaliação do desempenho em campo de isoladores em polietileno tipo pino em redes de cabos nus de 15 Kv, **Anais Simpósio Brasileiro de Sistemas Elétricos**, UFCG, Campina Grande, Paraíba, 2006.
- [13] ROCHA, A. F. Mais eficiência em menor espaço, **Revista GTD – Geração, Transmissão e Distribuição**, 2008.
- [14] MUNARO, M, AKCELRUD, L. Polyethylene blends: A correlation study between morphology and environmental resistance. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p. 43-49, 2008.
- [15] AKCELRUD, L. **Fundamentos da ciência dos polímeros**, ed. Manole, São Paulo, 2007.
- [16] CANEVAROLO Jr., S. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**, ed. Artliber, São Paulo, 2002.
- [17] MANO, E. B. **Introdução a polímeros**, Ed. Edgard Blucher, 2a edição, 1999.
- [18] MARINHO, J. R. D. **Macromoléculas e polímeros**, ed. Manole, São Paulo, 2005.
- [19] MARK, J. E. **Polymer data handbook**, Impresso Oxford University, Nova Iorque, 1999.
- [20] PEACOCK, A. J. **Handbook of polyethylene: structures, properties and applications**, Impresso CRC, Nova Iorque, 2000.
- [21] WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de engenharia: tecnologia e aplicações**, ed. Artliber, São Paulo, 2005.
- [22] COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. C. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 13, n. 1, p. 1-13, 2003.

- [23] FELDMAN, D.; BARBALATA, A. **Synthetic polymers – technology, properties, applications**. 1ª edição, ed. Chapman & Hhall, Londres, 1996.
- [24] ROSS, J. F. Density-branching relationships for LLDPE, **Journal Macromolecular Science**, vol. 29, n.1, p. 65-75, 1992.
- [25] DIAS, D. B. Estudo da caracterização de espumas de polietileno reticulado pelo processo de irradiação com feixe de elétrons, **Dissertação de Mestrado Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN**, São Paulo, 61p., 2007.
- [26] BRASKEM PETROQUÍMICA S/A. Plástico verde leva Brasil à liderança mundial em biopolímeros, **Plástico Verde**. Disponível em <http://www.braskem.com.br/plasticoverde/Produto.html>. Acesso em 08 de fev. de 2013.
- [27] BECKER, M. R. Preparação e avaliação das propriedades de misturas de polietileno de baixa densidade com polietileno linear de baixa densidade, **Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, UFRGS**, Porto Alegre, 70p., 2002.
- [29] MUNARO, M.; AKCELRUD, L. Polyethylene blends: a correlation study between morphology and environmental resistance, **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p. 43-49, 2008.
- [30] UTRACKI, L. A. **Polymer alloys and blends – thermodynamics and rheology**, ed. Hanser, Nova Iorque, 1989.
- [31] PUYVELDE, P. V.; VANANROYE, A.; CARDINAELS, R.; MOLDENAERS, P. Review on morphology development of immiscible blends in confined shear flow, **Polymer**, vol. 49, n. 25, p. 5363-5372, 2008.
- [32] HAGE, E.; PESSAN, L. A. **Aperfeiçoamento em tecnologia de plásticos, módulo 8: blendas poliméricas**, ABPol, Universidade Federal de São Carlos SP, 2002.
- [33] SHAN, C. L.; SOARES, J. B. P.; PENDILIS, A. HDPE/LLDPE reactor blends with bimodal microstructures - part 1: mechanical properties, **Polymer**, vol. 43, p.7345-7365, 2002.
- [34] GUIMARAES, M. W. C.; COUTINHO, F. M. B.; ROCHA, M. C. G.; FARAH, M.; BRETAS, E. E. S. Effect of molecular weight and long chain branching of metallocene elastomers on the properties of high density polyethylene blends, **Polymer Testing**, vol. 22, p. 843-847, 2003.
- [35] QUENTAL, A. C.; FELISBERTI, M. I. Phase behavior of blends of linear low density polyethylene and poly(ethene-propene-1-butene), **European Polymer Journal**, vol. 41, p. 8494-902, 2005.

- [36] WU, T.; LI, Y.; WU, G. Crystalline structure and phase structure of mLLDPE/LDPE blends, **Polymer**, vol. 46, p. 3472-3480, 2005.
- [37] ZHANG, Y.; ZHANG, H.; GUO, W.; WU, C. Effects of different types of polyethylene on the morphology and properties of recycled poly(ethylene terephthalate)/polyethylene compatibilized blends, **Polymers for Advanced Technologies**, v. 22, n. 12, p. 1851-1858, 2011.
- [38] HARNNARONGCHAI, W.; SITTICHAROEN, W.; INTAWONG, N.; SOMBATSOMPOP, N. Mechanical strengths of molten and solidified LLDPE/LDPE blends and wood/LDPE composites under tensile deformation, **Journal of Vinyl & Additive Technology**, v.17, n. 3, p. 164-176, 2011.
- [39] WANG, R.; YANG, Q.; HUANG, Y.; LI, G.; WANG, J.; LAI, R. Melt compatibility of metallocene linear low-density polyethylene and high-density polyethylene blends, **Acta Polymerica Sinica**, n. 9, p. 1108-1115, 2010.
- [40] LEVY NETO, F.; PARDINI, L. C., **Compósitos estruturais – ciência e tecnologia**, ed. Edgard Blucher, 336p., 2006.
- [41] RABELLO, M. **Aditivação de polímeros**, ed. Artliber, São Paulo, 242p., 2000.
- [42] THOSTENSON, E. T.; LI, C.; CHOU, T. W. Review: nanocompósitos in context, **Composites Science and Technology**, vol. 65, p. 491-516, 2005.
- [43] DURÁN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. **Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**, 1 edição, Artliber, São Paulo, 2006.
- [44] PAUL, D. R.; ROBESON, L. M. Polymer nanotechnology: nanocomposites, **Polymer**, vol. 49, p. 3187-3204, 2008.
- [45] ZARBIN, A. J. G. Química de (nano)materiais, **Química nova**, v. 30, n. 6, p. 1469-1479, 2007.
- [46] KOWALSKI, E. L.; ROBERT, R.; FILHO, A. R. Estudo da resposta termicamente estimulada do compósito LDPE/CB por meio da técnica de corrente de despolarização termicamente estimulada (TSDC), **Química nova**, v. 32, n. 5, p.1115-1118, 2009.
- [47] DREXLER, K. E. **Nanosystems: molecular machinery, manufacturing, and computation**, ed. John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1992.
- [48] BHATTACHARYA, S. N.; GUPTA, R. K.; KAMAL, M. R. **Polymeric nanocomposites – theory and practice**, ed. Hanser, 2008.

- [49] ACEVEDO, E. A. M. Nanotechnology: obtaining of nanoparticles and nanocomposites and their use in food and drug packaging, **Nanoparticles: New Research**, p. 307-333, 2008.
- [50] KOUTSOPOULOS, S. Molecular fabrications of smart nanobiomaterials and applications in personalized medicine, **Advanced drug delivery reviews**, n. 64, p. 1459-1476, 2012.
- [51] HU, Y.; LEE, H.; KIM, S.; YUN, M. A highly selective chemical sensor array based on nanowire/nanostructure for gas identification, **Sensors and actuators B: chemical**, n. 181, p. 424-431, 2013.
- [52] BRAGANÇA, F. C. Nanocompósitos poliméricos com argila preparados a partir de dispersões aquosas: efeito dos contra-íons e auto-adesão, **Tese de Doutorado, Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP**, Campinas, 187p., 2008.
- [53] TJONG, S. C. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites, **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 53, n. 3-4, p. 73-197, 2006.
- [54] DU, X. S.; XIAO, M.; MENG, Y. Z.; HUNG, T. F.; RAJULU, A. V.; TJONG, S. C. Synthesis of poly (arylene disulfite)-vermiculite nanocomposite via in situ ring-opening reaction of cyclic oligomers. **European Polymer Journal**, v. 39, p. 1735-1739, 2003.
- [55] RAY, S. S; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, **Progress in Polymer Science**, v. 28, p. 1539-1641, 2003.
- [56] CHIU, F. C.; FU, S.; CHUANG, W.; SHEU, H. Fabrication and characterization of polyamide 6,6/organo-montmorillonite nanocomposites with and without a maleated polyolefin elastomer as a toughener, **Polymer**, v. 49, n. 4, p. 1015-1026, 2008.
- [57] COSTA FILHO, A. P.; GOMES, A. S.; LUCAS, E. F. Preparação e caracterização de organobentonita modificada com ionenos alifáticos, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.15, n. 3, p. 212-217, 2005.
- [58] ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials, **Materials Science Engineering**, v. 28, p. 1-63, 2000.
- [59] HUSKIC, M.; ZAGAR, E.; ZIGON, M. The influence of a quaternary ammonium salt and MMT on the in situ intercalative polymerization of PMMA, **European Polymer Journal**, v. 48, p. 1555-1560, 2012.

- [60] MORAES, R. P.; VALERA, T. S.; PEREIRA, A. M. C.; DEMARQUETTE, N. R.; SANTOS, A. M. Influence of the type of quaternary ammonium salt used in the organic treatment of montmorillonite on the properties of poly(styrene-co-butyl acrylate)/layered silicate nanocomposites prepared by in situ miniemulsion polymerization, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 119, n. 6, p. 3658-3669, 2011.
- [61] SHIMPI, N. G.; MISHRA, S. Influence of surface modification of montmorillonite on properties of PVC nanocomposites, **Journal of Composite Materials**, v. 45, n. 23, p. 2447-2543, 2011.
- [62] PAIVA, L. B.; MORALES, A. R. Propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 16, n. 2, p. 136-140, 2006.
- [63] RODRIGUES, A. W.; BRASILEIRO, M.I.; ARAÚJO, W. D.; ARAÚJO, E. M.; NEVES, G. A.; MELO, T. J .A. Desenvolvimento de nanocompósitos propileno/argila bentonita brasileira: I tratamento de argila e influência de compatibilizantes polares nas propriedades mecânicas, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 3, p. 219-227, 2007.
- [64] HUSKIC, M.; ZIGON, M. Side chain liquid crystalline diethanolamine-based polyesters with methoxy and/or nitroazobenzene mesogenic moieties, **Liquid Crystals**, vol. 33, n. 8, p. 883-890, 2006.
- [65] KUO, S. W.; HUANG, W. J.; HUNG, S. B.; KAO, H. C.; CHANG, F. C. Syntheses and characterizations of in situ blended metallocene polyethylene / clay nanocomposites, **Polymer**, v. 44, p. 7709-7719, 2003.
- [66] FARIA, T. D. M.; BARTOLI, J. R.; ITO, E. N.; NUNES, C. C. Preparação e caracterização morfológica de nanocompósitos a base de copolímeros estireno-isopreno-estireno (SIS) e argilas montmorilonitas organofílicas, **Anais do 9º Congresso Brasileiro de Polímeros**, Campina Grande, Paraíba, 2007.
- [67] MORITA, R. Y.; RICHART, F. S.; BARBOSA, R. V.; KLOSS, J. R. Influência da adição de nanoargila organofílica livre de sal de amônio nas propriedades mecânicas e na biodegradação do ecoflex, **Anais do 11º Congresso Brasileiro de Polímeros**, Campos do Jordão, São Paulo, 2011.
- [68] ZANETTI, M.; COSTA, L. Preparation and combustion behaviour of polymer/layered silicate nanocomposites based upon PE and EVA, **Polymer**, n. 45, p. 4367-4373, 2004.
- [69] MANTIA, F. P.; DINTCHEVA, N. T.; MALATESTA, V.; PAGANI, F. Improvement of photo-stability of LLDPE - based nanocomposites, **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 3208-3213, 2006.

- [70] THERIAS, S. M.; FANTON, E.; GARDETTE, J. L.; DINTCHEVA, N. T.; MANTIA, F. P.; MALATESTA, V. Photochemical stabilization of linear low-density polyethylene/clay nanocomposites: towards durable nanocomposites, **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 10, p. 1776-1780, 2008.
- [71] BABAEI, A.; GHAFARIAN, S. R.; KHORASANI, M. M.; BASEGHI, S. Influence of compatibilizer-type and processing approach on the dispersion of OMMT in high-density polyethylene matrix, **Journal of Macromolecular Science**, v. 51, n. 1-3, p. 481-495, 2012.
- [72] MANRICH, S. **Processamento de termoplásticos – rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes**, ed. Artliber, São Paulo, 431p., 2005.
- [73] PINHEIRO, L. A. Monitoramento em tempo real da morfologia na extrusão da blenda polimérica polipropileno/Nylon 6, **Tese de Doutorado, Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Uniersidade Federal de São Carlos**, São Carlos, São Paulo 171p., 2006.
- [74] SPERLING, L. H. **Polymeric multicomponent materials: an introduction**, 1ª edição, ed. Wiley - Interscience, Nova Iorque, 1997.
- [75] MORTON-JONES, D. H. **Polymer processing**, 1ª edição, ed. Chapman e Hall, Londres, 1989.
- [76] TEYMOURI, Y.; NAZOCKDAST, H. The effect of process parameters on physical and mechanical properties of commercial low density polyethylene/ORG-MMT nanocomposites, **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 20, p. 6642-6647, 2011.
- [77] HAINES, P. J. **Thermal methods of analysis: principles, applications and problems**, 1ª edição, ed. Springer, Londres, 1995.
- [78] Standard test method for tensile properties of plastics, ASTM D 638, printed in Easton, 1991.
- [79] Standard test method for plastics: dynamics mechanical properties: In tension, ASTM D 5026-01, printed in Easton, 1991.
- [80] Standard test method for transition temperatures and enthalpies of fusion and crystallization of polymers by differential scanning calorimetry, ASTM D 3418-99, printed in Easton, 1999.
- [81] Standard test method for compositional analysis by thermogravimetry, ASTM E 1131, printed in Easton, 1991.
- [82] Standard test method for environmental stress-cracking of ethylene plastics, ASTM D1693, printed in Easton, 1991.

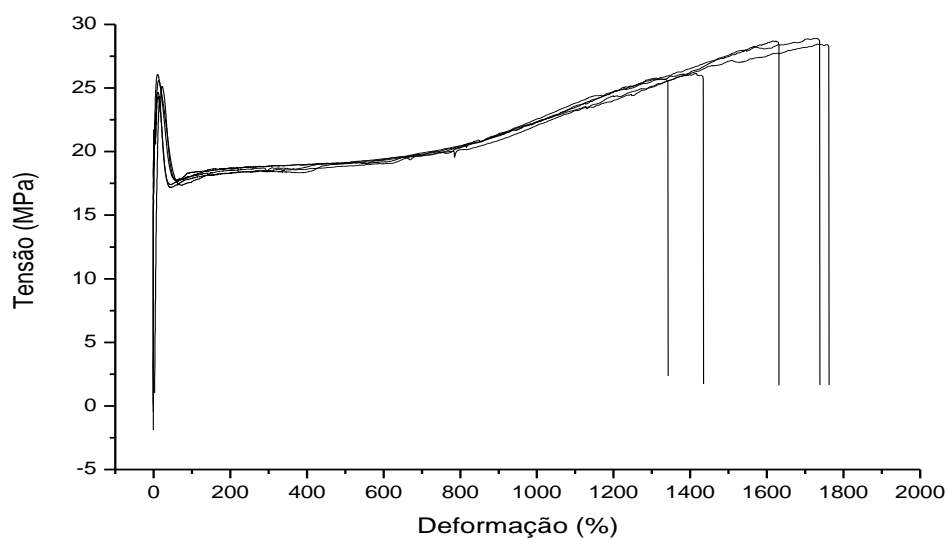
- [83] OSMAN, M. A.; RUPP, J. E. P.; SUTER, U. W. Tensile properties of polyethylene-layered silicate nanocompósitos, **Polymer**, v. 46, n. 5, p. 1653–1660, 2005.
- [84] JO, C.; NAGUIB, H. E. Constitutive modeling of HDPE polymer/clay nanocomposite foams, **Polymer**, v. 48, n. 11 p. 3349-3360, 2007.
- [85] HATZIKIRIAKOS, S. G.; RATHOD, N.; MULIAWAN, E. B. The effect of nanoclays on the processibility of polyolefins, **Polymer Engineering and Science**, v. 45, n. 8, p. 1098-1107, 2005.
- [86] PAVLIDOU, S.; PAPASPYRIDES, C. D. A review on polymer-layered silicate nanocomposites, **Progress in Polymer Science**, v. 33, p. 1119-1198, 2008.
- [87] STADLER, F. J. Dynamic-mechanical behavior of polyethylenes and ethene/alpha-olefin-copolymers: part II. alpha- and beta-relaxation, **Korean Journal Of Chemical Engineering**, v. 28, n. 3, p. 954-963, 2011.
- [88] SIROTKIN, R. O., BROOKS, N. W. The dynamic mechanical relaxation behaviour of polyethylene copolymers cast from solution, **Polymer**, v. 42, n. 24, p. 9801-9808, 2001.
- [89] NALINI, R.; NAGARAJAN, S.; REDDY, B. S. R. Thermoplastic polyolefin nanocomposites: effect of mechanical, thermal, and morphological properties, **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 30, n. 4, p. 319-324, 2011.
- [90] ELKHALIFAH, A. E. I.; MAITRA, S.; BUSTAM, M.; MURUGESAN, T. Thermogravimetric analysis of different molar mass ammonium cations intercalated different cationic forms of montmorillonite, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 110, n. 2, p. 765-771, 2012.
- [91] BARRO, A. J. M.; RIOS, J. B.; VALLE, L. F. R.; PALACIOS, E. Oxygen permeation properties of HDPE-layered silicate nanocomposites, **Polymer Bulletin**, v. 70, p. 939-951, 2013.
- [92] Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT NBR NM-IEC 60811-4-1:2005. Métodos de ensaios comuns para materiais de isolamento e de cobertura de cabos elétricos, 2005.
- [93] RODRIGUES, A. W.; BRASILEIRO, M. I.; ARAUJO, W. D.; E. M.; NEVES, G. A.; MELO, T. J. A. Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/argila bentonita brasileira: I tratamento da argila e influência de compatibilizantes polares nas propriedades mecânicas, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 3, p. 219-227, 2007.

[94] ABNT NBR 16094:2012, *Acessórios poliméricos para redes aéreas de distribuição de energia elétrica — Especificação*, 36 p., 2012.

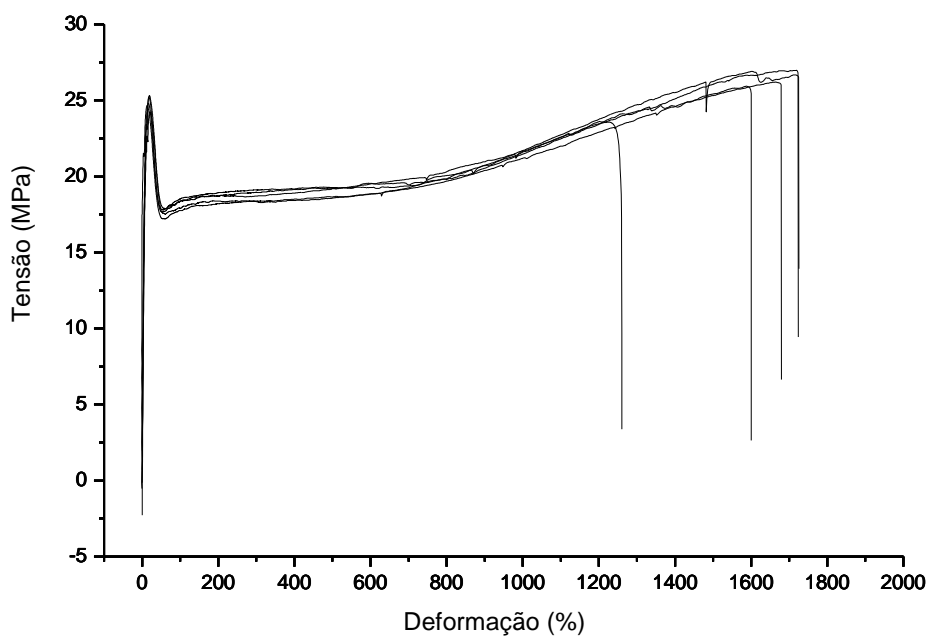
ANEXOS

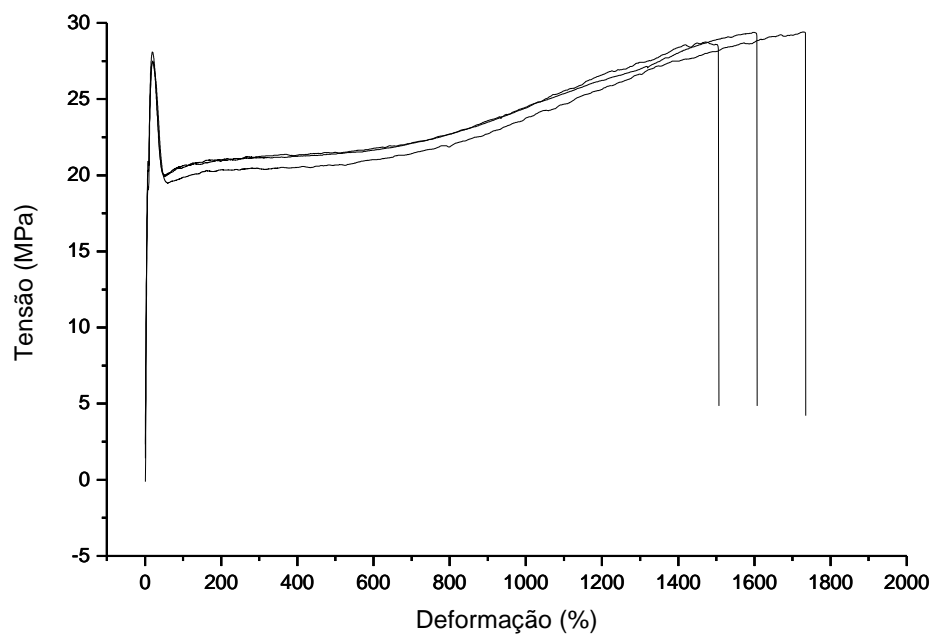
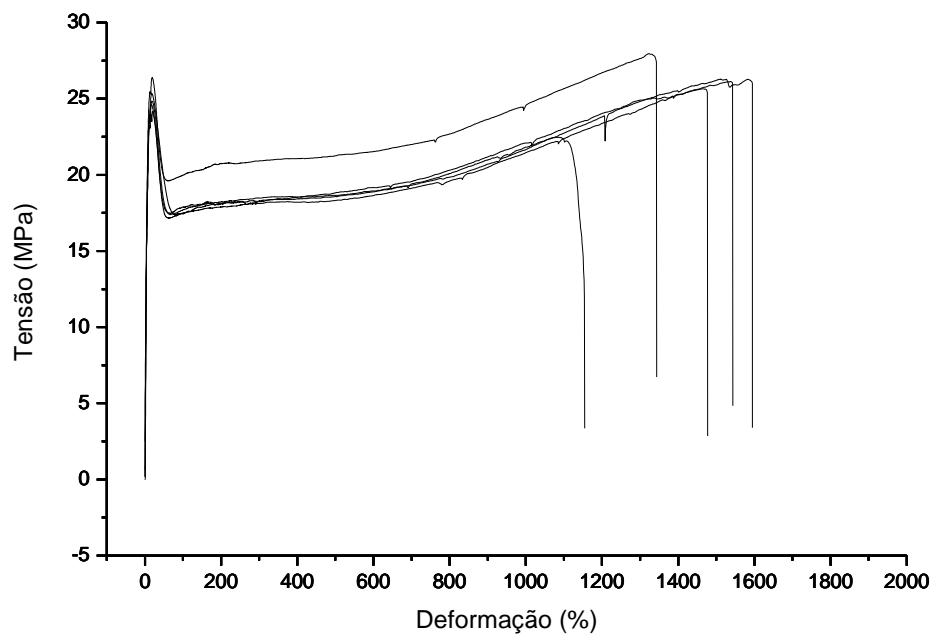
ANEXO I - Curvas tensão *versus* deformação das composições obtidas na extrusora monorosca

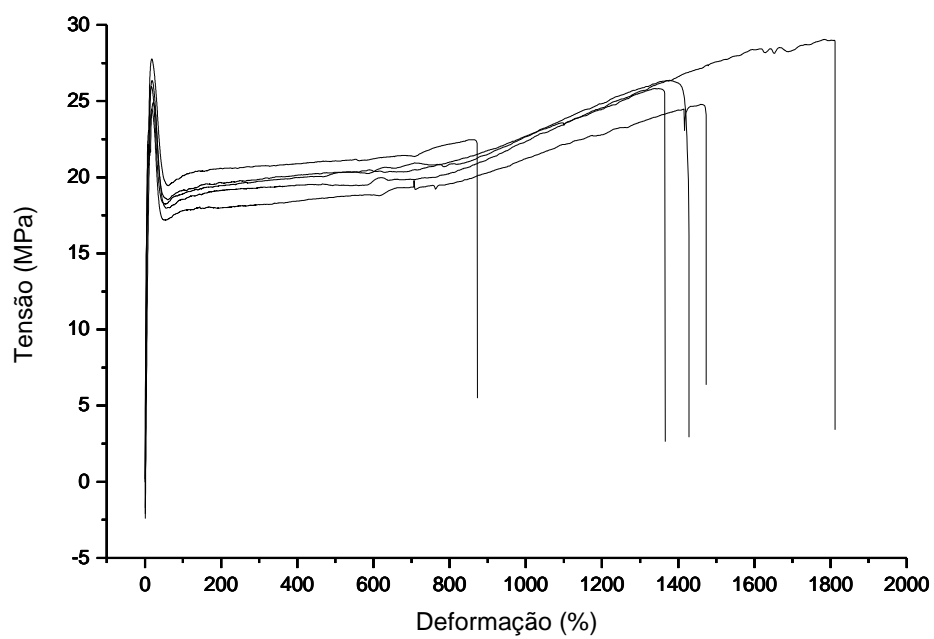
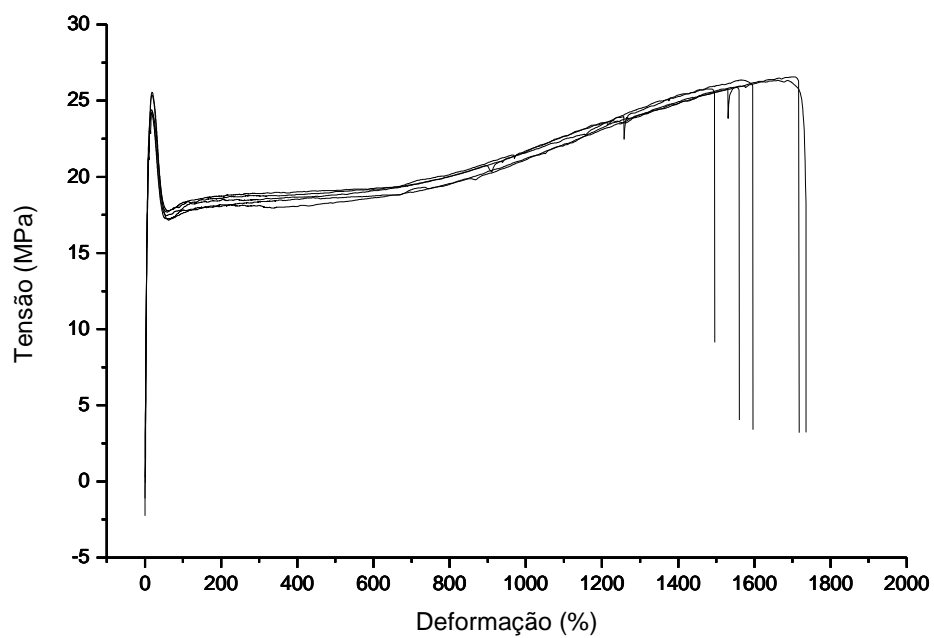
Composição PÓ 1,5 %

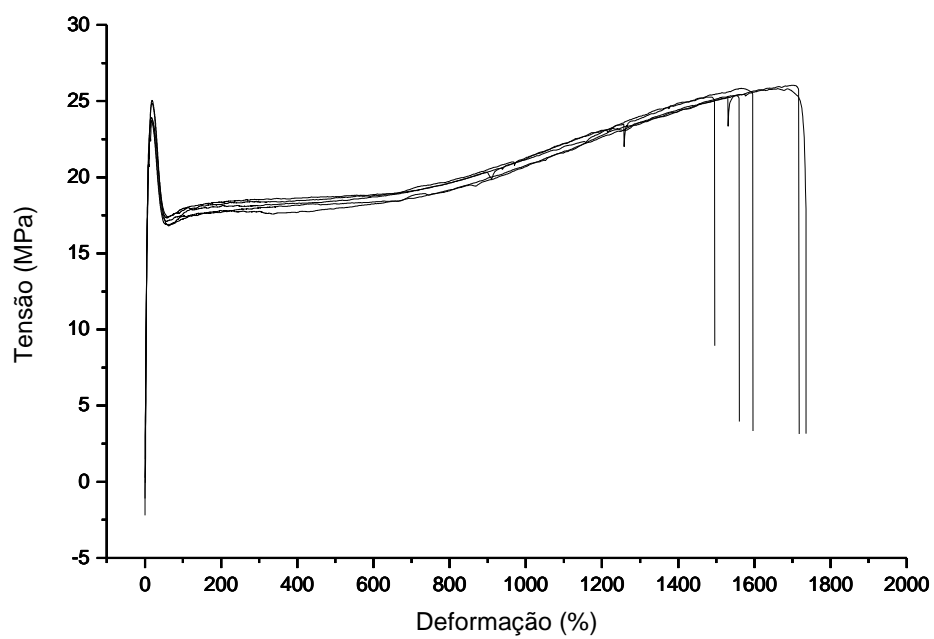
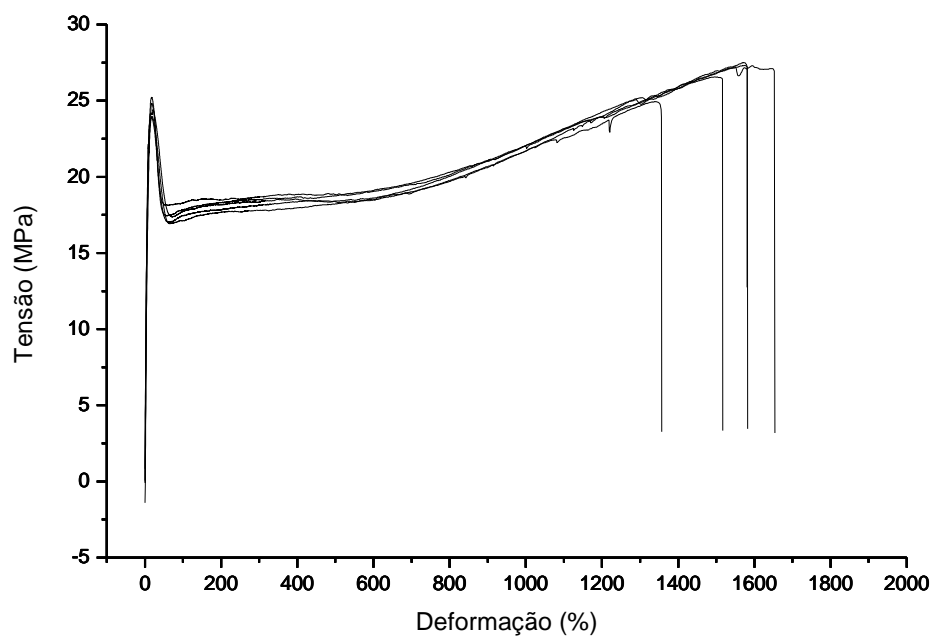


Composição PÓ 1,5 % C

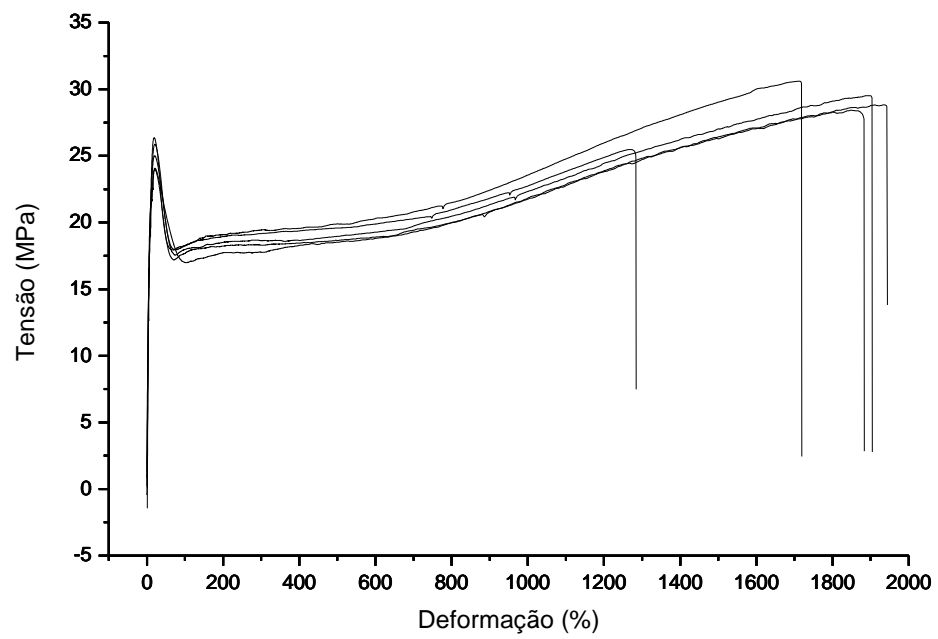


Composição MB 1,5 %**Composição MB 1,5 % C**

Composição PÓ 3,0 %**Composição PÓ 3,0 % C**

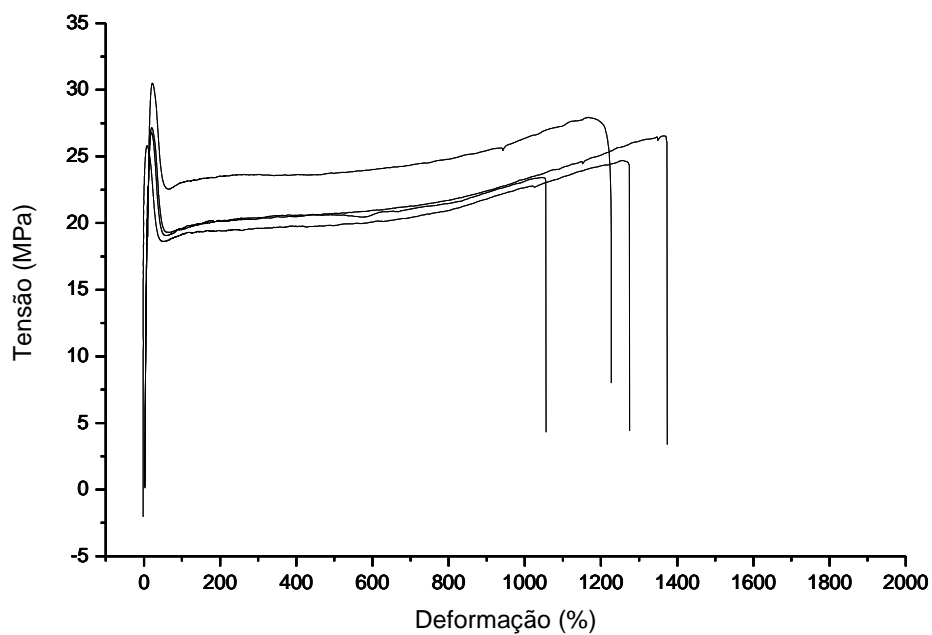
Composição MB 3,0 %**Composição MB 3,0 % C**

Composição BLEND A

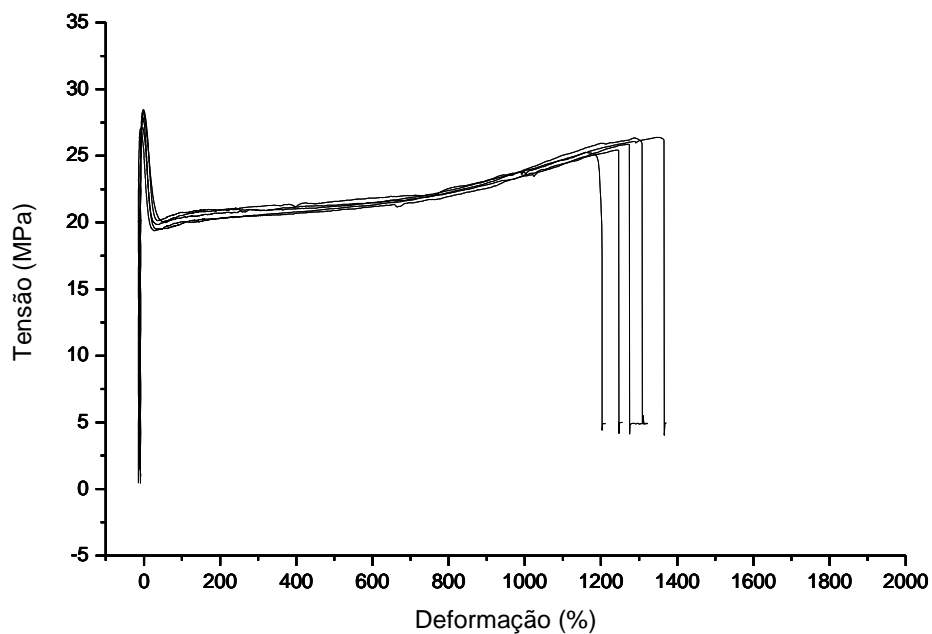


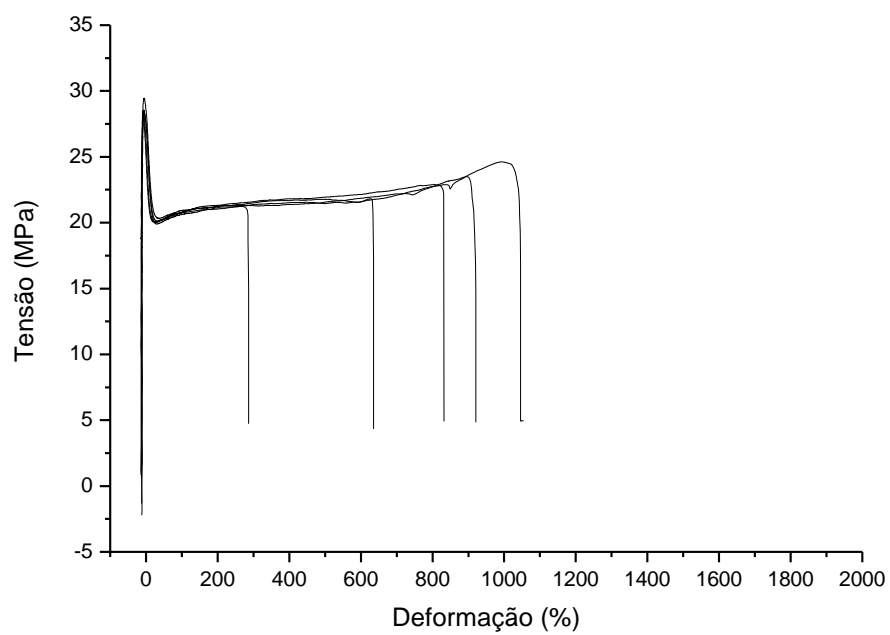
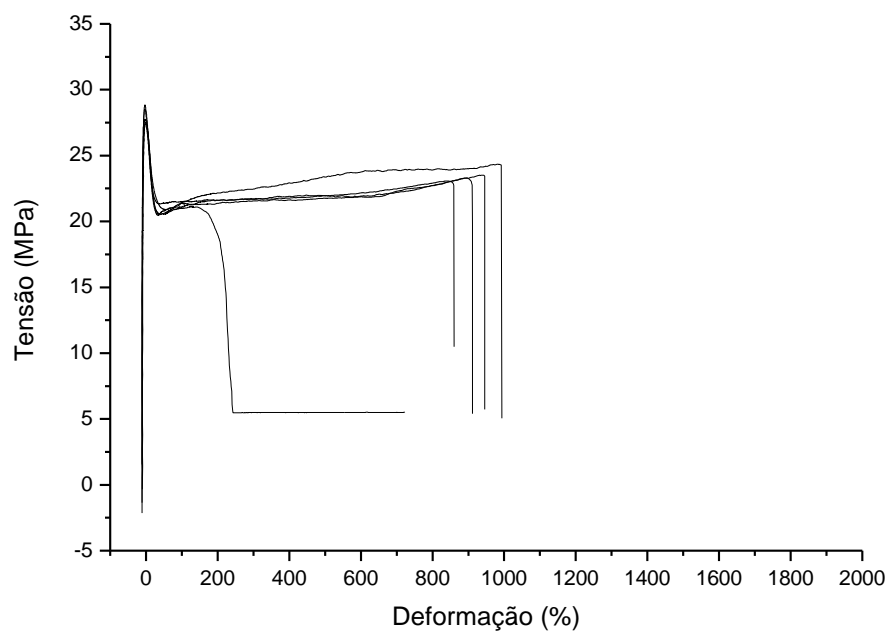
ANEXO II - Curvas tensão *versus* deformação das composições obtidas na extrusora dupla rosca

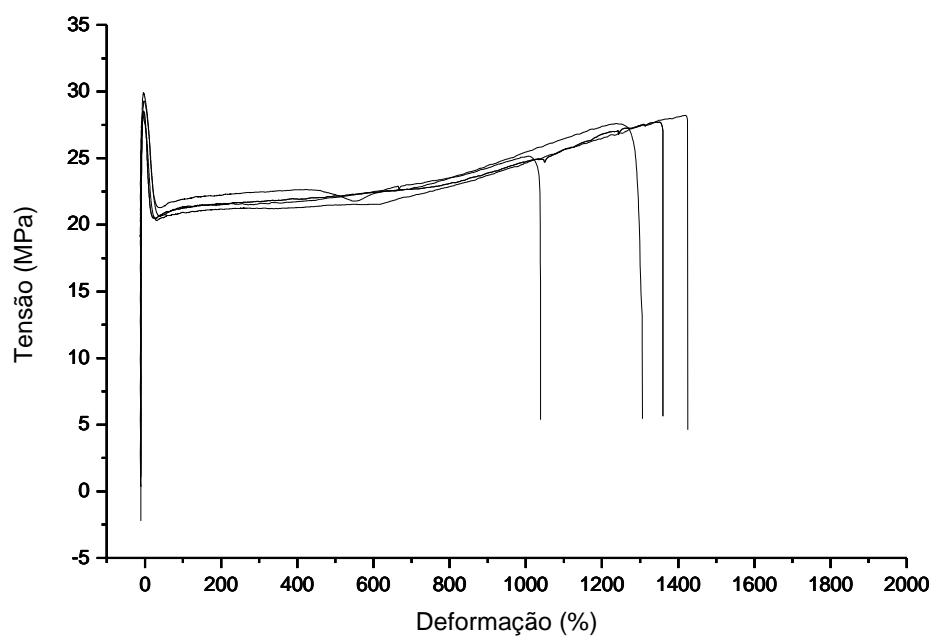
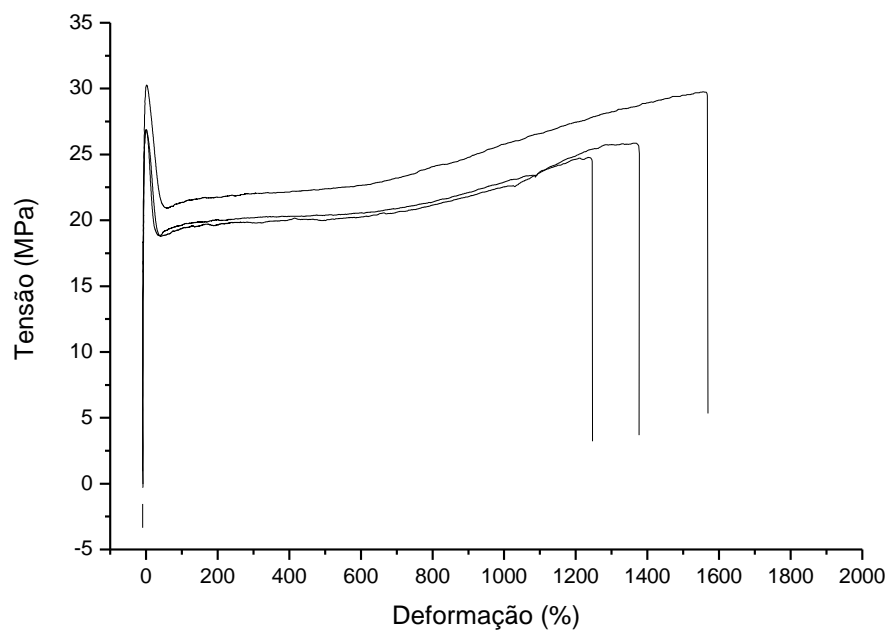
Composição PÓ 1,5 %

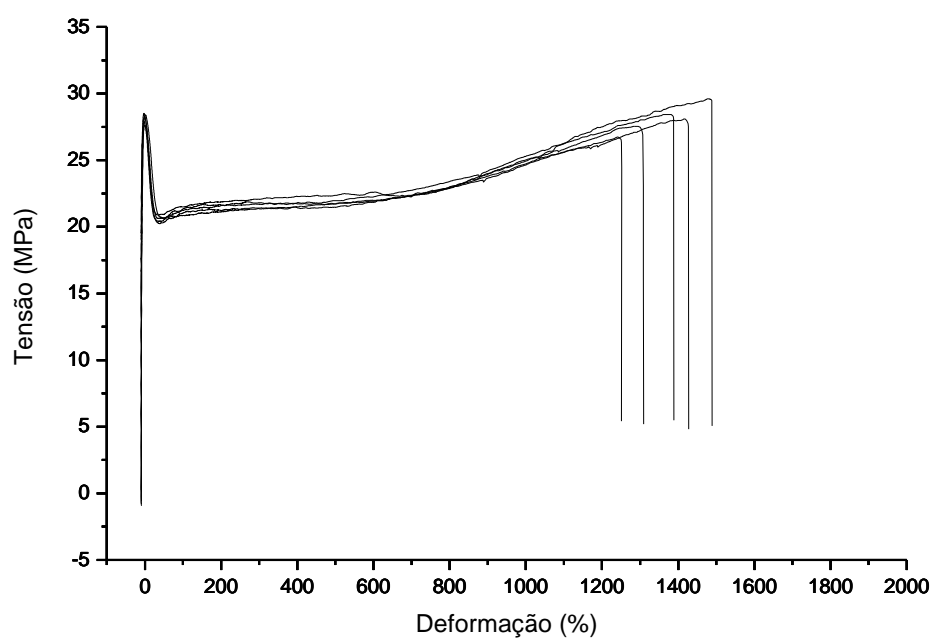
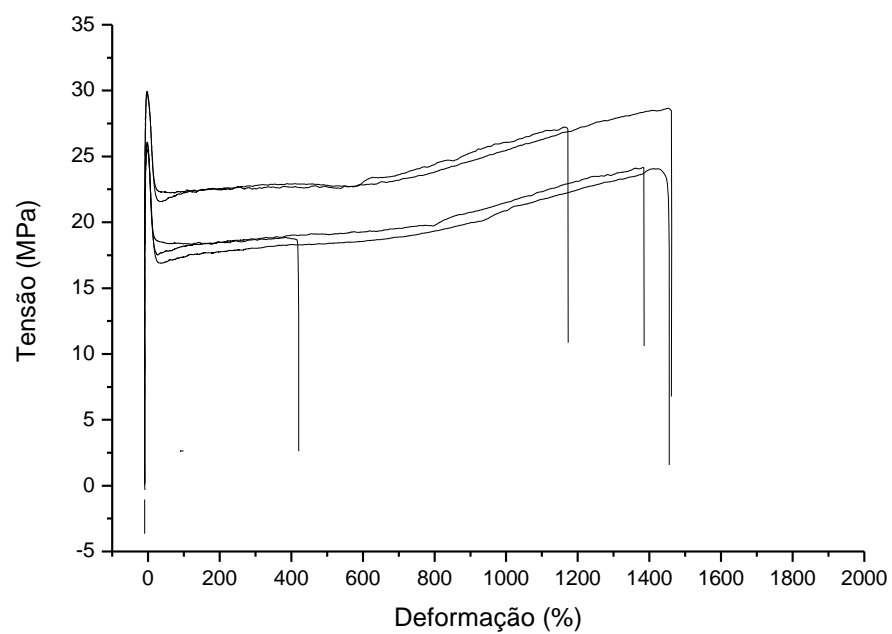


Composição PÓ 1,5 % C



Composição MB 1,5 %**Composição MB 1,5 % C**

Composição PÓ 3,0 %**Composição PÓ 3,0 % C**

Composição MB 3,0 %**Composição MB 3,0 % C**

Composição BLEND A